ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

du 17 Février 1889

(Section de Physique, Chimie et Toxicologie)

MERCURE ET SES COMPOSÉS (TOXICOLOGIE)

PAR

ÉMILE LEIDIÉ

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PHARMACIEN DE L'HOPITAL NECKER
CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES DE PREMIÈRE ANNÉE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE



PARIS
IMPRIMERIE A. LANIER & SES FILS
14, Rue Séguier, 14

1889

MERCURE ET SES COMPOSÉS
(TOXICOLOGIE)

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

du 17 Février 1889

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

MERCURE ET SES COMPOSÉS (TOXICOLOGIE)

PAR

ÉMILE LEIDIÉ

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PHARMACIEN DE L'HOPITAL NECKER
CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES DE PREMIÈRE ANNÉE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

PARIS
IMPRIMERIE A. LANIER & SES FILS, 14, RUE SÉGUIER
1889

Juges du Concours

MM. RICHE, Président.
JUNGFLEISCH.
MOISSAN.
LE ROUX
BOUCHARDAT.
SCHLAGDENHAUFFEN
QUESNEVILLE.

Juges Suppléants

MM. PRUNIER.
BOURGOIN.
VILLIERS-MORIAME.
CHASTAING.

Secrétaire

M. Madoulé

Candidats

MM. BEHAL.
GAUTIER.
LAFONT.
LEIDIÉ.
OUVRARD.
PATEIN.
KLOBB.

INTRODUCTION

« La recherche et la détermination de la cause des accidents et « de la mort s'appuie sur une quadruple base, dit Tardieu : 1° Les « symptômes morbides ou signes cliniques. 2° Les lésions ou signes « anatomo-pathologiques. 3° Les caractères physiques et chimiques « de la substance extraite du corps de la personne empoisonnée. « 4° Les effets physiologiques propres à cette substance. »

Les deux premiers ordres de preuves sont du domaine de la médecine légale proprement dite, les deux derniers du domaine de la *toxicologie* ou science des poisons.

L'étude du mode d'action des poisons et des moyens employés pour en combattre les effets, rentre plutôt dans le rôle du physiologiste et du médecin ; nous ne donnerons donc, sur ce côté spécial de la question, que les notions générales indispensables au chimiste pour le guider, si besoin en est, dans ses recherches.

Nous insisterons surtout sur le troisième ordre de preuves, les *signes chimiques*, qui constituent la *chimie légale* proprement dite. Les preuves qu'elle apporte à l'instruction sont aussi indispensables que les autres pour reconnaître et démontrer un empoisonnement, et le juge s'adresse toujours, en dernier ressort, aux lumières spéciales et à l'expérience pratique du chimiste pour compléter les indications obtenues à l'aide de l'observation clinique et de l'anatomie pathologique (Tardieu).

Mais l'autorité judiciaire ne charge pas seulement le chimiste de rechercher les empoisonnements dans le cadavre ; elle peut lui

donner à examiner des restes de préparations chimiques ou de médicaments ; elle peut aussi lui demander de l'éclairer dans une foule de questions techniques relatives soit à l'hygiène, soit aux industries insalubres ou dangereuses.

Il est donc indispensable que le toxicologiste, à ses connaissances spéciales et approfondies de chimie analytique, joigne des connaissances générales sur les autres branches de la chimie.

C'est pourquoi la partie toxicologique de ce traité sera précédée d'une étude de chimie théorique et analytique.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre comprend l'histoire chimique des composés mercuriels définis, leurs modes de formation et leur préparation, ainsi que l'indication de leur emploi dans l'industrie et la médecine.

Dans le deuxième chapitre sont exposés les procédés analytiques employés pour caractériser le mercure, le séparer des autres métaux et le doser par les méthodes pondérales et volumétriques.

Enfin le troisième chapitre traite de la toxicologie proprement dite, c'est-à-dire : 1° de l'application de l'analyse au cas particulier de la recherche du mercure dans les empoisonnements, 2° des effets physiologiques du mercure et des conséquences qui en découlent au point de vue de l'hygiène et de la médecine légale.

CHAPITRE PREMIER

HISTOIRE CHIMIQUE DU MERCURE ET DE SES COMPOSES

Historique

La découverte du mercure métallique et la connaissance de ses principales propriétés remontent à une époque très reculée. Dioscoride, Pline, Vitruve ont décrit les procédés au moyen desquels les Grecs et les Romains le retiraient de ses minerais d'Espagne, et l'employaient à extraire les métaux précieux de leur gangue ou des cendres provenant de l'incinération des tissus brochés, ainsi qu'à dorer le cuivre et l'argent, procédés presque identiques à ceux que l'on emploie aujourd'hui.

Il a été l'objet d'innombrables travaux de la part de ces alchimistes infatigables qui s'acharnaient à poursuivre le grand œuvre, la transmutation des métaux, la panacée universelle, et qui ont fait profiter de leurs recherches à la fois la science et la médecine; aussi le mercure compte-t-il parmi les médicaments les plus anciennement usités.

Cependant, jusque vers la fin du quinzième siècle, il n'avait été employé qu'à l'extérieur. C'est Matthiole, le commentateur de Dioscoride, qui osa le premier employer le mercure à l'intérieur; il fit usage de l'oxyde rouge. Il fut suivi dans cette voie par les médecins chimistes de l'école de Paracelse : Van Swieten mit en vogue le bichlorure, et depuis cette époque l'emploi du mercure a été généralisé et effectué sous presque toutes les formes chimiques qu'il peut revêtir.

ÉTAT NATUREL. — On rencontre quelquefois le mercure à l'état natif; sa présence est accidentelle et provient de la décomposition du sulfure de mercure, à travers la masse duquel il paraît pour ainsi dire suinter. Le seul minerai de mercure exploité est le cinabre ou mercure sulfuré. Les principaux gisements sont, dans l'ordre de leur importance : New-Almaden en Californie, Almaden en Espagne, et Idria en Carniole; on en rencontre aussi dans le duché des Deux-Ponts, mais le minerai est très pauvre; on en trouve aussi au Pérou, au Mexique, en Chine et au Japon. On a signalé sa présence : dans un granit altéré des environs de Limoges; à Mélinot, près de Saint-Lô; dans le sous-sol de Montpellier (1) et dans les environs de cette ville; à Privat; à Lyon, ainsi qu'à Peyrat-le-Château (Haute-Vienne).

Citons encore parmi les composés nrturels : l'*Amalgame* ou *Mercure argental* Hg^3Ag et Hg^2Ag, amalgame d'argent cristallisé en dodécaèdres rhomboïdaux; l'*Arquérite*, amalgame d'argent $HgAg^6$ cristallisé en octaèdres ou en cubes; l'*Auramalgame*, amalgame d'or et d'argent; l'*Hydrargyrite*, oxyde de mercure (?); le *Calomel* ou chlorure mercureux natif et ses deux variétés, la *Colcinine* et la *Kœhlérite;* la *Bordosite*, chlorure de mercure et d'argent; la *Tiemannite*, séléniure de mercure; l'*Onofrine*, séléniosulfure de mercure; et enfin la *Métacinabarite*, variété de cinabre en masses amorphes et noirâtres.

EXTRACTION. — La métallurgie du mercure est des plus simple : elle consiste à griller le minerai seul, s'il est riche et non calcaire, ou à le distiller en vase clos, seul ou en présence de chaux ou de fer, s'il est calcaire ou pauvre; on fait passer le mélange de gaz sulfureux et de vapeurs mercurielles à travers une série de vases (aludels) ou de chambres destinées à le condenser.

(1) La présence du mercure natif à Montpellier a été signalée dès 1760 par plusieurs savants, puis en 1837 par Marcel de Serres, et enfin en 1858 par de Rouville.

« Les médecins de l'époque (1837) ont attribué sa présence aux détritus de cer-
« taines préparations jetées et enterrées, après leur emploi, dans le sol de cette
« moderne Épidaure, où le traitement des maladies vénériennes exige de grandes
« quantités de ce métal. »

Certains chimistes supposent, d'après l'aspect du conglomérat qui renferme ce mercure, que ce sont des restes provenant du traitement des mines de plomb argentifères, exploitées dans l'antiquité.

Ann. Chim. et Phys. (2e série), t. LXIV, p. 286. — *Journ. Pharm. et Chim.* (3e série), t. XXXIII, p. 219.

Cette partie de l'histoiredu mercure sortant du cadre de notre travail, nous renvoyons aux traités généraux (1) et aux mémoires spéciaux de Coignet, (2) Huyot (3) et Kuss (4).

PURIFICATION. — Le mercure renferme souvent des impuretés qui lui font perdre sa fluidité : ses gouttelettes, au lieu de s'écouler facilement sur le verre en gardant leur forme sphérique, s'étalent en laissant une longue queue ; on dit que le mercure *fait la queue* Pour le purifier, on peut commencer par le distiller. Pour cela, il est bon d'employer une de ces bouteilles en fer qui servent à le transporter ; on y adapte un tube en fer pour recueillir les vapeurs : on sépare ainsi la plus grande partie des métaux étrangers mais incomplètement. Pour obtenir une purification plus complète, on a employé un grand nombre de procédés dont voici les principaux.

On chauffe le mercure vers 100° avec de l'azotate mercurique ou de l'acide azotique étendu ; les métaux étrangers déplacent le mercure dissous et se substituent à lui dans la dissolution azotique (Millon) (5).

On distille le mercure avec 1/10e de son poids de limaille de fer ou de sulfure de mercure ; les métaux étrangers restent à l'état de sulfures indécomposables à la température à laquelle le mercure distille.

On agite le mercure avec une dissolution étendue de bichromate de potasse acidulée par l'acide sulfurique (Brühl) (6).

On fait tomber le mercure en filet mince dans un long tube renfermant une dissolution étendue de perchlorure de fer (Brühl et L. Meyer) (7).

Le procédé absolu consiste à décomposer par la chaleur l'oxyde de mercure provenant lui-même d'un azotate mercurique purifié par une série de cristallisations successives (V. Meyer et Dacomo) (8).

(1) Dictionnaire de Wurtz, t. II, 2e partie, p. 367. — Joannis. *Encyclopédie chimique:* Mercure, p. 270.
(2) Coignet. *Annales des Mines* (6e série), t. IX, p. 561.
(3) Huyot. *Annales des Mines* (5e série), t. V, p. 1.
(4) Kuss. *Annales des Mines* (7e série), t. XIII, p. 1.
(5) Millon. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XVIII, p. 333.
(6) Brühl. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 1137.
(7) Brühl et L. Meyer. *D. chem. Gesell.*, t. XII, p. 201, 437, 576.
(8) V. Meyer et Dacomo. *D. chim. Gesell.*, t. XX, p. 497.

Toutes ces purifications sont basées sur l'oxydation des métaux étrangers dissous dans le mercure. Crafts [1] a proposé un moyen plus simple qui consiste à oxyder directement ces métaux par l'air. On y parvient au moyen d'un dispositif particulier qui consiste essentiellement à faire barboter de l'air aspiré par une trompe dans la masse de mercure à purifier.

Le mercure ainsi obtenu doit être lavé à l'eau distillée bouillie et séché dans le vide. Pour éviter qu'il ne se couvre d'oxyde à la surface on le conserve dans une *fontaine à mercure* sous une couche d'acide sulfurique; le robinet par lequel il s'écoule porte dans son axe une cavité remplie de fragments de potasse fondue (Berthelot).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il se solidifie en se contractant et cristallise en octaèdres. Point de fusion : 31°,5 (Réaumur), 38°85 (Mallet) [2], 39°44 (Hutchins), Chaleur latente de fusion : 2,84. Chaleur latente de vaporisation : 77 (Person). Chaleur spécifique à l'état solide : 0,0319; à l'état liquide : 0,0333; 0,03312 entre 20° et 50° et 0,03278 entre 142° et 250° (Winkelmann) [3]. Densité à l'état solide : 14,39 (Mallet), à l'état liquide : 13,596 (Regnault); coefficient de dilatation cubique : 1/5550 (environ).

Conductibilité calorifique : 53,3 (Calvert et Johnon), 35,4 (Gripon). Conductibilité électrique : 16,3 à 22°,8 (Matthiesen), les conductibilités calorifique et électrique de l'argent étant 1000. Point d'ébullition : 360° (Dulong et Petit), 357°,25 (Regnault), 356° (Crichton). Densité de vapeur : 6°,7 (Bineau), 6°,976 (Dumas). (Théorie : 6,933).

La tension de vapeur du mercure a été mesurée de 10° en 10° depuis 0° jusqu'à 520° par Regnault. Voici les principales déterminations :

Tension de vapeur à 0° = 0^{mm},0200, à 10° = 0^{mm},0268, à 20° = 0^{mm},0372, à 30° = 0^{mm},0530 (Regnault).

Cette question de la volatilisation du mercure intéresse tout par-

(1) Crafts. *Bull. Soc. chim.*, t. XLIX, p. 856.
(2) Mallet. *Proceed. of the Roy. Society*, XXVI, p. 71.
(3) Winkelmann. *Ann. de Poggendorff*, t. CLIX, p. 152.

ticulièrement le toxicologiste, à cause des accidents auxquels elle donne lieu. Une ancienne expérience de Faraday montrait qu'une feuille d'or ne s'amalgamait pas à la température ordinaire, si on la suspendait à une certaine distance au-dessus d'un bain de mercure. Beaucoup de physiciens conclurent que les vapeurs réduites à une si faible tension, contrairement à la loi générale de diffusion des fluides élastiques, ne possédaient pas la même faculté de diffusion illimitée que les vapeurs à tension notable, et que leur atmosphère était limitée; ils admirent avec Faraday que la vaporisation du mercure cessait à — 7° environ, et que les vapeurs émises à la température ordinaire, dans une étendue de l'échelle thermométrique que d'ailleurs Faraday laissait indécise, formaient au-dessus du liquide générateur une couche de très faible épaisseur, laquelle atteignait à peine quelques centimètres à la température ordinaire.

Merget (1) a démontré que ces conclusions, basées sur une seule expérience concluante, étaient fausses. Il a constaté que la vaporisation du mercure est un phénomène continu, qui n'est même pas interrompu par la solidification du métal; que les vapeurs émises se diffusent comme les vapeurs ordinaires, en suivant les lois générales connues, et se répandent du sol au plafond en saturant des locaux très vastes comme des ateliers, même quand la surface évaporatoire du mercure serait très petite et sa tension de vapeur non mesurable par les procédés ordinaires, puisque ses expériences ont été effectuées entre — 44° et + 25°. Il a même montré, par des expériences très ingénieuses, la diffusion des vapeurs mercurielles à travers les corps poreux, le bois, les feuilles des végétaux, etc.

Le procédé de Merget est basé sur ce fait que les dissolutions d'azotate d'argent ammoniacal, des chlorures de platine, de palladium, d'iridium sont réduites par le mercure, et que si ces dissolutions sont étendues sur du papier, celui-ci, se recouvrant d'une couche de métal réduit, prend une teinte brune qui fonce de plus en plus et aboutit finalement au noir.

(1) Merget, *Ann. Chim. et Phys.*, (4e série), t. XXV, p. 121. — *C. R. Acad. des Sciences*, t. XXIII, p. 1356. — *Journ. Pharm. et Chim.* (4e série), t. XV, p. 50. — *Annales de la Société d'Agriculture de Lyon*, t. V, p. 1. — *Journal de médecine de Bordeaux*, 1881, p. 339.

L'azotate d'argent ammoniacal est le réactif le plus impressionnable, mais, dans les recherches de longue durée ou dans celles effectuées sous l'influence de la lumière solaire directe, Merget préfère employer le chlorure de platine, de palladium ou d'iridium.

Cette diffusion a encore été mise hors de doute par des expériences plus récentes de Berthelot [1] qui a constaté, dans plusieurs salles de laboratoire où l'on se servait de cuves à mercure, qu'il s'était formé sur le col de flacons renfermant de l'iode, à la jonction du goulot et du bouchon, une couche d'iodure mercurique rouge. La position de ces flacons loin de la cuve à mercure témoignait de la diffusion générale des vapeurs métalliques dans les pièces en question.

Le mercure, à l'état liquide, est un corps très mobile et doué d'un grand pouvoir réflecteur. Cette double propriété lui a fait donner par les alchimistes le nom de vif-argent (*quecksilber* est encore le nom sous lequel on le désigne en allemand); cette propriété lui est enlevée par des traces d'oxyde ou de métaux étrangers (voir *purification du mercure*). Certains sels en dissolution dans l'eau, le chlorure de calcium par exemple, possèdent la propriété d'émulsionner pour ainsi dire, c'est-à-dire le mercure de maintenir séparées les gouttelettes que l'on a formées en agitant le métal avec ces dissolutions; le mercure réduit en poudre grise impalpable, celui que l'on obtient par exemple en réduisant un de ses sels par voie humide, ou en condensant ses vapeurs dans l'eau, se réunit en une seule masse, en un globule brillant, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique dissous étendu de son volume d'eau.

Le spectre de la vapeur de mercure a été étudié par Wheatstone, Angström, Gladstone ce dernier a décrit vingt-trois raies caractéristiques.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Le mercure absorbe peu à peu l'oxygène de l'air. A la température et à la pression ordinaires, c'est de l'oxyde mercureux qui prend naissance (Berthelot) [2]. A

(1) Berthelot. *Ann. Chim. et Phys.* (6e série), t. VII, p. 571. — *B. Soc. chim.* t. XLV, p. 114.

(2) Berthelot. *C. R. Acad. des Sciences*, t. XCI p. 871.

la température de son ébullition, l'oxydation en est très rapide : c'est là le point de départ des expériences de Lavoisier sur la composition de l'air. L'oxydation à froid est favorisée par l'action de certains corps comme l'acide chlorhydrique ; celui-ci agit en vertu de son action propre sur l'oxyde mercureux formé, et les deux dégagements de chaleur s'ajoutent pour faciliter la réaction (Berthelot) (1).

Le soufre et le mercure s'unissent facilement à froid, qu'ils soient solides ou en vapeurs. Ce côté de la question a été développé au point de vue de l'hygiène, à propos de précautions à employer contre l'empoisonnement chronique.

Le sélénium absorbe avec une grande énergie les vapeurs de mercure. En interposant, sur le trajet d'un gaz qui a été recueilli sur le mercure ou qui a subi le contact de ce corps, une colonne de sélénium, on absorbe les vapeurs de mercure qui ont une tension faible, il est vrai, mais suffisante pour gêner dans certains cas (Saint-Claire-Deville et Mascart (2).

Le chlore, le brome, l'iode s'unissent au mercure à la température ordinaire en donnant des composés mercureux.

Le phosphore, l'azote, l'arsenic, le carbone, le silicium ne se combinent pas au mercure à la température ordinaire. Le phosphore et l'arsenic s'y combinent à température élevée.

La plupart des métaux s'unissent directement ou indirectement au mercure, en donnant naissance à des alliages appelés *amalgames* (voir plus loin).

L'eau n'est décomposée par le mercure à aucune température. D'après Favrot (3) et Gmelin, l'eau ne dissout pas le mermercure : l'action thérapeutique et les réactions de l'*eau mercurielle* constatées par Wiggers et par Anthon sont dues à la présence d'oxyde ou de particules très ténues en suspension dans l'eau.

L'acide chlorhydrique est sans action sur le mercure à froid. Si l'action de l'air ou de l'oxygène intervient, il se forme du chlorure

(1) Berthelot. *Ann. Chim. et Phys.* (5e série), t. XXIII, p. 110.
(2) Sainte-Claire-Deville et Mascart, *Ann. Chim. et Phys.* (5e série), t. XVI, p. 524.
(3) Favrot. *Journal de Chim. médicale*, t. XIV, p. 306.

mercureux (Berthelot)[1]; au rouge l'attaque s'effectue, mais d'une façon très incomplète (Saint-Claire-Deville et Pebal). Les acides bromhydrique et iodhydrique sont décomposés à froid par le mercure, l'acide iodhydrique plus facilement que l'acide bromhydrique. L'acide sélenhydrique est décomposé à la température ordinaire (Berthelot)[2]; l'acide sulfhydrique ne l'est d'une façon appréciable qu'à partir de 500°. L'acide azotique attaque le mercure même à froid; l'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud seulement.

Le mercure déplace de leurs dissolutions la plupart des métaux; la réduction de l'acide osmique donne un amalgame liquide qui mouille parfaitement le verre.

THERMOCHIMIE. — On doit à Berthelot des recherches très étendues sur les affinités du mercure, les chaleurs de neutralisation des oxydes de mercure par les différents acides, le déplacement réciproque des acides combinés au mercure, les chaleurs de formation des composés doubles, etc. etc... Nous extrayons de ces nombreuses données quelques chiffres relatifs aux combinaisons principales.

CHALEUR DE FORMATION DES CHLORURES, BROMURES, IODURES OXYDES, SULFURES, A L'ÉTAT SOLIDE

A. — LE MERCURE ÉTANT PRIS A L'ÉTAT GAZEUX.

			Cal.
$Hg^2 + Cl$	$= Hg^2Cl$	dégagent	+ 56,3
$Hg + Cl$	$= HgCl$	—	+ 39,1
$Hg^2 + Br$ gazeux	$= Hg^2Br$	—	+ 54,6
$Hg + Br$ gazeux	$= HgBr$	—	+ 38,1
$Hg^2 + I$ gazeux	$= Hg^2I$	—	+ 30,1
$Hg + I$ gazeux	$= HgI$	—	+ 44,6
$Hg^2 + O$	$= Hg^2O$	—	+ 36,5
$Hg + O$	$= HgO$	—	+ 23,2
$Hg + S$ gazeux	$= HgS$	—	+ 18,9

(1) Berthelot. *Ann. Chim. et Phys.* (5e série), t. XVI, p. 433, 440.
(2) Berthelot. *Ann. Chim. et Phys.* (5e série), t. XVIII, p. 397.

B. — LE MERCURE ÉTANT PRIS A L'ÉTAT LIQUIDE.

				Cal.
Hg^2 + Cl		= Hg^2Cl	dégagent	+ 40,9
Hg + Cl		= HgCl	—	+ 31,4
Hg^2 + Br	gazeux	= Hg^2Br	—	+ 39,2
Hg^2 + Br	liquide	= Hg^2Br	—	+ 35,5
Hg + Br	gazeux	= HgBr	—	+ 30,4
Hg + Br	liquide	= HgBr	—	+ 26,4
Hg^2 + I	gazeux	= Hg^2I	—	+ 29,2
Hg^2 + I	solide	= Hg^2I	—	+ 23,8
Hg + I	gazeux	= HgI	—	+ 22,4
Hg + I	solide	= HgI	—	+ 17,0
Hg + Cy	gazeux	= HgCy	—	+ 11,9
Hg^2 + O		= Hg^2O	—	+ 21,1
Hg + O		= HgO	—	+ 15,5
Hg + S	gazeux	= HgS	—	+ 11,2
Hg + S	solide	= HgS	—	+ 9,9

C. — LE MERCURE ÉTANT PRIS A L'ÉTAT SOLIDE.

				Cal.
Hg + Br	solide	= HgBr	dégagent	+ 26,3
Hg^2 + I	solide	= Hg^2I	—	+ 28,8
Hg + I	solide	= HgI	—	+ 17,0

CHALEUR DE NEUTRALISATION DE L'OXYDE DE MERCURE PAR DIVERS ACIDES

		Cal.
HgO + HCl	dégagent	+ 9,45
HgO + HS	—	+ 24,35
HgO + HCy	—	+ 15,50

CHALEUR DÉGAGÉE PAR LE DÉPLACEMENT RÉCIPROQUE ET TOTAL DES ACIDES DANS LES COMBINAISONS HALOÏDES

		Cal.
{ HgCl + HgCy	dégagent	+ 5,36
{ HCy + HgCl	—	+ 0,04
HgCl + KCy	—	+ 17,00
HgBr + HCy	—	+ 1,75
HgCy + HI	—	+ 8,00
HgCl + HI	—	+ 13,60

Ces tableaux montrent que, dans l'union de l'oxyde de mercure avec les acides, de même que dans le déplacement réciproque des acides combinés à l'oxyde de mercure, c'est toujours l'acide qui dégage le plus de chaleur par son union avec l'oxyde de mercure qui s'y combine de préférence ou déplace les autres, sans que les

conditions de solubilité des produits interviennent dans la réaction. Ils mettent en évidence les conditions de coïncidence ou d'opposition entre les anciennes lois de Berthollet et les nouvelles lois thermochimiques dont la science est redevable à Berthelot [1].

ÉQUIVALENT. — L'équivalent du mercure, déduit de la décomposition pyrogénée de l'oxyde ou de la réduction du chlorure par l'hydrogène, est représenté par la valeur Hg = 100 (en atomes Hg'' = 200) (Erdmann et Marchand, Millon).

D'après la densité de vapeur, qui est seulement cent fois plus considérable que celle de l'hydrogène, l'atome de mercure ou 200 occupe deux volumes au lieu d'un seul, comme cela arrive pour la plupart des autres éléments. On dit que l'atome de mercure est double, ou que l'atome et la molécule se confondent. Kundt et Warburg [2] ont déterminé la vitesse de propagation du son dans la vapeur de mercure, et ont tiré de leurs résultats, pour la valeur de la chaleur spécifique de la vapeur mercurielle, des nombres qui viennent à l'appui de cette hypothèse.

Berthelot [3] a critiqué la légitimité de l'application, à la vapeur de mercure saturée ou presque saturée, des formules qui ne doivent être appliquées qu'aux gaz parfaits dans la détermination de leur chaleur spécifique, lorsque l'on veut invoquer la loi de Dulong et Petit.

USAGES. — Le mercure métallique sert à un très grand nombre d'usages industriels : extraction de l'or et de l'argent de leurs minerais par amalgamation, dorure et argenture au feu, étamage de glaces, construction des baromètres, thermomètres, etc. Il sert dans un grand nombre d'expériences de physique et de chimie pour l'extraction, le transvasement et l'analyse des gaz. La médecine l'emploie également à des usages nombreux et variés.

(1) Berthelot, Voir : *Mécanique chimique* et en particulier : *Ann. Chim. et Phys.* (5e série) t. XV, p. 185 ; t. XXIII, p. 94 et 102 ; t. XXIX, p. 201, 231, 234, 239 249, 355. — *C. R. Acad. des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1175 ; t. XCIX, p. 482, 549, 678, 760, 1672. — *Bull. Soc. chim.* t. XXXVIII, p. 369, 481 ; t. XXXIX, p. 17, 104.

(2) Kundt et Warburg. *Ann. de Poggendorff*, t. CLVII, p. 356.

(3) Berthelot. *Ann. Chim et Phys.*, 5e série, t. IX, p. 423.

AMALGAMES. — Les alliages de mercure portent le nom d'amalgames. Beaucoup d'entre eux sont cristallisés et bien définis.

On les prépare : 1° par l'union directe des deux métaux, soit à froid : amalgames de potassium, de sodium, de thallium, de zinc, d'étain, de bismuth, de cadmium; soit à chaud : amalgames de cuivre, d'aluminium, d'argent, d'or, de palladium; 2° par déplacement d'un métal au moyen du mercure : amalgame d'argent (arbre de Diane), amalgame de cuivre; 3° indirectement en soumettant à l'éléctrolyse soit une dissolution métallique, le mercure servant d'électrode négative (Joule)(1), Moissan(2) : amalgames de plomb, de cuivre, de fer, de manganèse, de chrome, de nickel, de cobalt; soit un sel ou un oxyde humide (Davy) : amalgame de baryum, de strontium, de calcium, de lithium, de magnésium, de zirconium. 4° en faisant réagir un amalgame alcalin sur des solutions salines, sur des sels humides, sur les métaux eux-mêmes (Cailletet) : amalgames d'aluminium, de nickel, de cobalt, de manganèse, de fer, de magnésium, d'iridium, de platine. Dans ce dernier cas, c'est-à-dire par l'action d'un amalgame alcalin sur le métal, on doit opérer en présence de l'eau, l'hydrogène naissant joue dans cette réaction, ainsi que l'a démontré Cailletet(3), un rôle prépondérant.

Certains métaux, comme le potassium, le sodium, le cadmium, s'amalgament avec élévation de température; les chaleurs de formation ont été déterminées numériquement, pour les deux premiers, par Berthelot(4); ces amalgames sont électro-négatifs par rapport aux métaux alcalins et au cadmium. Au contraire, le zinc, le fer, le nickel, le cobalt, le plomb, l'etain, s'amalgament avec absorption de chaleur; les amalgames sont électro-positifs par rapport aux métaux libres (J. Regnauld)(5).

La composition des amalgames est souvent variable ; s'ils renferment un excès de mercure, celui-ci peut leur être enlevé en les soumettant à une forte pression (Joule). Voici les mieux définis:

(1) Joule. Institut, 1850, p. 327. — *J. of the Chim. Soc.* (2), t. I., p. 378.
(2) Moissan, *C. R. Acad. des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 180.
(3) Cailletet. *C. R. Acad. des Sciences*, t. XLIV, p. 1250.
(4) Berthelot. *Mécanique chimique*,
(5) J. Regnauld. *C. R. Acad. des Sciences*, t. LI, p. 778 et t. LII, p. 533.

Hg^4Ag^2 (Hünefeld) — Hg^2Cd (Stromeyer). Hg^3Fe^2 (Raman) — $HgPd^2$ (Berzélius) — $Hg^{24}K$ et $Hg^{12}Na$ (Kraut et Popp) — HgTh (Carstanjen) — $PtHg^2$ — $HgAg^2$ et Hg^4Ag — HgCu — HgFe — $HgZn^3$ et $HgZn^2$ — $HgPb^2$ — $HgSn^7$ (Joule).

Les amalgames définis suivent les lois de dissolution des corps simples définis (Berthelot) (1).

Fluorures de Mercure

FLUORURE MERCURIQUE HgFl. — Le fluor libre attaque le mercure en donnant naissance au fluorure mercurique anhydre (Moissan) (2). Il se présente sous forme d'une poudre jaune que l'eau décompose en formant un oxyfluorure.

C'est un oxyfluorure qui prend naissance lorsqu'on dissout l'oxyde mercurique dans l'acide fluorhydrique (Fremy) (3); on lui donne pour formule, tantôt HgO.HFl.HO lorsqu'il se présente sous forme de poudre jaune cristalline (Berzélius), tantôt HgFl.2HO lorsqu'en présence d'un excès d'acide fluorhydrique il cristallise ses aiguilles incolores (Finkener) (4). Ces composés ne sont stables qu'en présence d'un excès d'acide fluorhydrique; la chaleur, l'eau, les décomposent en donnant un oxyfluorure.

D'après ce que l'on sait aujourd'hui, depuis les travaux de Moissan sur les conditions de formation des composés du fluor, il est certain que le fluorure mercureux de Berzélius (5) n'est pas un composé défini.

Lorsqu'on fait passer au sein d'une solution d'oxyde mercurique dans l'acide fluorhydrique un courant d'hydrogène sulfuré, en ayant soin d'employer une quantité de ce gaz insuffisante pour transformer tout le mercure en sulfure, on obtient un précipité blanc, auquel Rose (6) assigne la formule d'un sulfofluorure 2HgS.HFl.

(1) Berthelot. *Ann. Chim. et Phys.* (5e série), t. XVIII, p. 442.
(2) Moissan. *Ann. Chim. et Phys.* (6e série), t. XII, p. 472, 524.
(3) Fremy. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3e série), t. XLVII, p. 38.
(4) Finkener. *Ann. de Poggendorff*, t. CX, p. 142.
(5) Berzélius. *Ann. de Poggendorff*, t. I, p. 35.
(6) Rose. *Ann. de Poggendorff*, t. XIII, p. 66.

Chlorures de Mercure

CHLORURE MERCUREUX Hg^2Cl. *Protochlorure de mercure. Sous-chlorure de mercure. Calomel.*

Le chlorure mercureux prend naissance : par voie sèche dans l'attaque du mercure au moyen du chlore à froid ou à chaud, ou de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'étincelle électrique ; par voie humide dans l'action des corps réducteurs, comme l'acide sulfureux, les acides formique, oxalique, phosphoreux et hypophosphoreux, le chlorure stanneux, ou de certains métaux, comme le cuivre ou le mercure lui-même, sur le chlorure mercurique; par l'action du mercure sur l'acide chlorhydrique au contact de l'air, ou sur le perchlorure de fer; dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur un sel mercureux.

On le prépare :

1° *Par voie sèche.* — On mélange 4 parties de bichlorure de mercure et 3 parties de mercure, ou bien 8 parties de mercure, 18 parties de sulfate mercurique et 8 parties de sel marin, en facilitant l'extinction du mercure par l'addition d'un peu d'alcool ou d'eau. Le mélange desséché est chauffé légèrement dans un vase dont la partie supérieure est refroidie; le chlorure mercureux s'y condense : ainsi préparé, il contient toujours un peu de chlorure mercurique. Afin de l'avoir suffisamment pur, on le recueille et on le sublime de nouveau en dirigeant les vapeurs dans un grand espace refroidi, où elles se condensent sous forme d'une poussière extrêmement tenue (Soubeiran). C'est le calomel à la vapeur, ainsi appelé parce qu'autrefois cette opération s'effectuait en faisant rencontrer la vapeur de calomel avec la vapeur d'eau dans l'appareil condensateur (Josias Jevel). Le calomel destiné à l'usage médical ne doit pas céder de sublimé corrosif à l'éther ni à l'alcool froids.

2° *Par voie humide* (*a*).— On précipite une dissolution étendue et chaude d'azotate mercureux par une dissolution étendue et haude de chlorure de sodium ou d'ammonium. On doit opérer en liqueur acide (Geiger, Trautwein). On peut aussi précipiter un sel mercureux par l'acide chlorhydrique.

(*b*) On fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de bichlorure de mercure faite au 1|100 et chauffé à 75° (Wœhler et Bolley, Sartorius) (1). Un excès de chlorure de sodium (au moins 20 fois le poids du sublimé) empêche complètement la réaction (Debray).

(*c*) Le chlorure mercurique dissous est décomposé par l'acide oxalique sous l'influence des rayon lumineux et de la chaleur, le chlorure mercureux qui se dépose cristallise en tables quadratiques (Eder (2)).

(*d*) On sature de chlore une dissolution légèrement acidulée de nitrate mercureux. On reprend le précipité à plusieurs reprises par l'eau tiède qui enlève le chlorure mercurique formé simultanément (Sievers) (3).

Le produit obtenu doit être lavé à l'eau froide ou à l'alcool tiède pour enlever le chlorure mercurique qui peut l'accompagner.

Le chlorure mercureux obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés a pris le nom de *précipité blanc*. On lui a attribué des propriétés thérapeutiques plus actives que celles du calomel préparé par voie sèche. Cette différence est due à des impuretés ; les unes sont toxiques par elles-mêmes : oxyde mercurique, nitrate mercureux, composés amidés ; les autres comme les chlorures alcalins, augmentent sa solubilité dans les liquides intestinaux (Miahle, Dumas, Buchner). Lorsque le chlorure mercureux préparé par cette méthode est *pur*, son action est identique à celle du calomel (Miahle).

La densité de vapeur du calomel est anomale, c'est-à-dire que, lorsqu'on la prend à 440° on trouve qu'elle correspond à 8 volumes au lieu de 4. Odling, Erlenmeyer ont expliqué ce fait en supposant qu'à cette température le calomel se dédoublait *entièrement* en mercure et chlorure mercurique, mélange qui en effet occuperait 8 volumes. Ces expériences ont été infirmées par celles de Lebel, de Fileti et de Debray. En effet, Debray (4) a démontré qu'il y avait là un phénomène de dissociation, mais que cette dissociation

(1) Sartorius. *Ann. de Pharm.*, t. XCVI, p. 335.
(2) Eder. *D. Chem. Gesell.*, 1880, p. 166.
(3) Sievers. *D. Chem. Gesell.*, t. XXI, p. 647.
(4) Debray. *C. R. Acad. des Sciences*, t. LXVI, p. 1339 et t. LXXXIII p. 330.

était extrêmement faible et qu'il fallait rejeter l'idée d'un dédoublement *complet*.

Le chlorure mercureux et insoluble dans l'eau et dans l'alcool; il se volatilise a une température comprise entre 420° et 500° (Marignac). Il cristallise en prismes appartenant au système quadratique. Il possède une grande tendance à se dédoubler en chlorure mercurique et en mercure, ainsi qu'on va le voir par l'ensemble de ses réactions.

La lumière lui fait subir une légère décomposition avec mise en liberté de mercure et formation de chlorure mercurique. Une ébullition prolongée avec l'eau agit dans le même sens; d'après Guibourt, il se formerait en même temps un oxychlorure mercurique aux dépens de l'oxygène de l'eau.

Chauffé avec le soufre, le calomel donne du sulfure et du chlorure mercurique (*a*); si le soufre est en excès, on obtient du sulfure mercurique et du chlorure de soufre (*b*):

$$(a)\quad Hg^2Cl + S = HgS + HgCl$$
$$(b)\quad Hg^2Cl + 4S = 2HgS + S^2Cl$$

Chauffé dans la vapeur de phosphore, il se produit une réaction analogue à cette dernière (*b*) : il se forme du phosphure de mercure et du trichlorure de phosphore.

Lorsqu'on le broye avec de l'iode sous l'eau il se forme de l'iodure et du chlorure mercuriques, réaction analogue à la réaction (*a*).

Lorsqu'on fait bouillir le calomel avec des dissolutions d'acide chlorhydrique, de chlorures alcalins et surtout de chlorhydrate d'ammoniaque, il se dissout du chlorure mercurique. Avec l'acide chlorhydrique en présence de l'air, on peut arriver, par une ébullition prolongée, à dissoudre tout le mercure. Avec les chlorures alcalins il se forme un chlorure double. Le chlorhydrate d'ammoniaque sec agit autrement: on obtient, en le chauffant avec du calomel, du mercure métallique et un sublimé de chlorure ammonio-mercurique. L'ammoniaque aqueuse donne naissance à du mercure et à des composés ammonio-mercuriques, de même que le gaz ammoniac sec. (Voir *Composés amoniés*.)

L'acide cyanhydrique, en dissolution aqueuse, transforme à froid et immédiatement le calomel en un mélange de chlorure et

de cyanure mercuriques avec dépôt de mercure (Miahle) $2(Hg^2Cl) + HCy = HgCl + HgCy + HCl + Hg^2$. D'après Bussy et Buiguet, c'est un dédoublement analogue à celui que produit l'acide cyanhydrique, et la réaction est simplement exprimée par la formule $Hg^2Cl + CyH = CyH + HgCl + Hg$.

Ces décompositions jouent un grand rôle dans l'emploi du calomel comme médicament. Ce point sera développé dans la deuxième partie de cet ouvrage.

Le calomel est encore décomposé, d'une façon analogue, par les alcalis et les terres alcalines, ainsi que par leurs carbonates; les premiers agissent immédiatement et à froid, l'action du second est plus lente et favorisée par une élévation de température. (Buchner, Vogel). Les iodures alcalins, les iodures de magnésium, de fer, de zinc, le transforment en iodure mercureux. Chauffé avec des agents réducteurs tels que le protochlorure d'étain, l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, le cuivre, il cède du mercure en passant à l'état de bichlorure.

Les agents oxydants, au contraire, le transforment en sel mercurique. Tels sont l'eau de chlore, qui donne du chlorure mercurique; l'acide azotique, qui donne de l'azotate et du chlorure mercuriques; le perchlorure de fer, qui donne du chlorure mercurique et du chlorure ferreux; chauffé avec du sulfure d'antimoine, il donne naissance à du sulfure mercurique et à du trichlorure d'antimoine.

Le calomel est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Cette solubilité décroît avec la quantité de chlorure mis en présence, et s'accroît avec le temps (Ruyssen et Varennes)(1). Le chlorure mercureux se dissout dans l'azotate mercureux et dans l'azotate mercurique (Debray)(2). Ce phénomène serait dû, dans ce dernier cas, à la formation d'azotate mercureux et de chlorure mercurique (Dreschel)(3).

Le chlorure mercureux se combine au chlorure de soufre, au chlorure stanneux, au chlorure platinique pour donner les combinaisons suivantes.

(1) Ruyssen et Varennes. *C. R. Acad. des Sciences*, t. CXII, p. 1161.
(2) Debray. *C. R. Acad. des Sciences*, t. LXX, p. 995.
(3) Dreschel. *J. für pr. Chem.* (2e série), t. XXIV, p. 44.

Chlorure mercureux et chlorure de soufre. $Hg^2Cl. SCl.$ — 1° On mélange 94 parties de chlorure mercurique et 6 parties de fleur de soufre lavée et séchée ; on chauffe le mélange dans une capsule recouverte d'un entonnoir; la combinaison se condense sur les parois intérieures de l'entonnoir.

2° On fait digérer du calomel avec du chlorure de soufre et on distille dans une cornue, en séparant le chlorure de soufre qui distille le premier (Capitaine)[1].

Cristaux blanc-jaunâtres, appartenant au système orthorhombique et décomposables par l'eau.

Chlorure mercureux et chlorure stanneux. $Hg^2Cl. SnCl.$ — On chauffe à 250° 24 parties de calomel avec 4 parties d'un amalgame d'étain formé de 3 parties d'étain pour 1 partie de mercure. On laisse refroidir, on enlève le mercure qui se sépare, on pulvérise la masse et on la sublime en chauffant vers 400° (Capitaine).

Petits cristaux blancs décomposables par l'eau et par l'application d'une chaleur trop prolongée.

Chlorure mercureux et chlorure de platine. — En chauffant à 50° une dissolution de chlorure platinique avec du calomel, on obtient, par refroidissement de la liqueur filtrée, des cristaux soyeux d'un corps auquel on a donné pour formule $PtCl^2 2Hg^2Cl$ (Schwarzenbach).

En versant du nitrate mercureux dans une dissolution de chlorure platinique, on obtient, en observant certaines précautions particulières, une poudre jaune très instable, noircissant par la potasse et par l'ammoniaque, et décomposable par la chaleur en calomel et oxyde platineux; elle aurait pour formule $PtHg^4Cl^2O^25HO = PtCl. Hg^2Cl. 2HgO,5HO$. (Commaille)[2].

Il n'y a, on le voit, aucune relation de constitution entre ces deux composés.

CHLORURE MERCURIQUE HgCl (*bichlorure de mercure, sublimé corrosif.*)

Le chlorure mercurique prend naissance dans l'action du

(1) Capitaine. *Journ. Pharm. et Chim.* (2e série), t. XXV, p. 549.
(2) Commaille. *C. R. Acad. des Sciences*, t. LXIII, p. 554.

chlore sur le mercure, et à la suite du dédoublement du calomel dans un grand nombre de circonstances. On peut le préparer par la dissolution de l'oxyde mercurique dans l'acide chlorhydrique ou par la distillation sèche d'un sel mercurique avec un chlorure alcalin fixe. C'est ce dernier procédé qui est presque toujours le procédé de préparation usuel.

Préparation. — 1° On fait un mélange de 5 parties de sulfate mercurique et de 5 parties de sel marin décrépité, que l'on chauffe doucement dans des appareils dont la partie supérieure refroidie permet la condensation du chlorure volatil. On conseille d'additionner le mélange d'une partie de bioxyde de manganèse, afin soit de peroxyder le sel mercureux qui pourrait être renfermé dans le sulfate mercurique, soit de perchlorurer le calomel qui pourrait prendre naissance aux dépens du sel mercureux. On suppose qu'un dégagement de chlore se produirait par la réaction de l'excès d'acide sulfurique mélangé au sel mercurique sur le mélange de sel marin et de bioxyde de manganèse. Cette précaution est illusoire et ne donne aucun résultat. Il vaut mieux opérer de la façon suivante.

2° On dissout 10 parties de mercure dans 12,5 parties d'acide sulfurique à 66°B, en ajoutant au besoin un peu d'acide azotique à la fin. On évapore et l'on soumet le résidu à la distillation sèche avec 9 parties de sel marin; l'excès d'acide sulfurique donne naissance à de l'acide chlorhydrique, et l'on a remarqué que le chlorure mercurique, sublimé dans une atmosphère d'acide chlorhydrique, ne renfermait pas de chlorure mercureux (Fleck) (1).

3° On sature de chlore une dissolution de nitrate mercurique de densité = 1,197. Il se dépose cristallisé en aiguilles. Il se forme dans cette réaction de l'acide hypochloreux (Sievers) (2).

4° En Angleterre, certaines fabriques préparent le chlorure mercurique par l'action directe du chlore gazeux sur le mercure chauffé. Le sel obtenu par ce procédé doit être sublimé de nouveau dans une atmosphère d'acide chlorhydrique.

(1) Fleck. *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 39.
(2) Sievers. *D. chem. Gesell.*, t. XXI, p. 647.

Propriétés. Il cristallise par sublimation en octaèdres à base rectangulaire, et par dissolution dans l'eau ou l'alcool en prismes rhomboïdaux droits.

Il se volatilise vers 300°. Sa densité de vapeur, contrairement à ce qui a lieu pour le calomel, est normale = 9,42.

Il est peu soluble dans l'eau : 100 parties d'eau en dissolvent 6,57 parties à 10°, 7,39 parties à 20°, 53,96 parties à 100° (Poggiale)(1). Il est plus soluble dans l'alcool à 90°. 100 parties de ce liquide en dissolvent 40 parties à froid et 66 parties à chaud. Il est très soluble dans l'éther (au 1/4 à froid) qui l'enlève à sa dissolution aqueuse. Il est très soluble dans l'acide chlorhydrique chaud et s'en dépose par refroidissement. La solution aqueuse, exposée à la lumière, laisse déposer du calomel. Lorsqu'on évapore une dissolution étendue de chlorure mercurique, une quantité appréciable de ce sel est entraînée par la vapeur d'eau; les chlorures de potassium et de sodium lui donnent de la stabilité en formant un chlorure double plus fixe que lui. Chauffé avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, il donne du sulfure, du phosphure et de l'arséniure de mercure, en même temps que du chlorure de soufre, de phosphore, d'arsenic.

La plupart des métaux décomposent le chlorure mercurique solide ou en dissolution. Tantôt ils s'emparent de la moitié du chlore en donnant du calomel, comme l'étain et l'argent; tantôt ils prennent tout le chlore et laissent le mercure qui se précipite sur le reste du métal non attaqué, formant amalgame ou non, comme le zinc, le cadmium, le nickel, le fer, le cuivre. Avec le cuivre il faut, pour avoir un dépôt de mercure blanc et adhérent, aciduler la dissolution avec de l'acide chlorhydrique. Le chlorure mercurique est la forme saline qui se prête le mieux à la recherche du mercure par voie électrolytique.

Le phosphore d'hydrogène, l'arséniure d'hydrogène, l'hydrogène sulfuré décomposent la solution de chlorure mercurique en formant respectivement du chlorophosphure, de l'arséniochlorure, du sulfure (ou suivant les conditions du chlorosulfure) mercuriques; ces corps étant insolubles, on se sert de ces propriétés du chlorure mercurique pour purifier l'hydrogène.

(1) Poggiale. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. VIII, p. 463.

Les agents réducteurs, comme l'acide sulfureux à l'ébullition [1], les acides phosphoreux et hypophosphoreux, le protochlorure d'étain employé à froid et non en excès transforment le chlorure mercurique en chlorure mercureux; les acides phosphoreux et hypophosphoreux et le protochlorure d'étain employé en excès le transforment complètement en mercure métallique par une ébullition prolongée. Les alcalis employés en excès précipitent l'oxyde mercurique; la chaux et la magnésie également, sauf en présence d'un excès d'un chlorure alcalin. Les carbonates et les bicarbonates alcalins, ainsi que les alcalis employés dans certaines conditions, donnent des oxychlorures (voir plus loin).

L'ammoniaque donne lieu à la formation de composés particuliers (voir *Composés ammoniés*). Un certain nombre de substances organiques réduisent le chlorure mercurique à l'état de chlorure mercureux, tels sont les formiates alcalins à froid, les tartrates et les oxalates alcalins et l'émétique à l'ébullition; à chaud, l'acide formique et les formaites donnent du mercure. Les matières albuminoïdes et protéiques forment au sein des dissolutions de chlorure mercurique des précipités insolubles dans l'eau, légèrement solubles dans les dissolutions des chlorures et des iodures alcalins. La composition et la constitution de ces précipités ne sont pas connues; d'après Orfila, ce serait un chlorure mercureux combiné à l'albumine; d'après Caventou, ce serait une sorte de réseau albumineux enveloppant du sublimé corrosif. Lassaigne [1] se range à cette opinion, bien qu'il ait donné à ses expériences une interprétation vicieuse. Bref, la question n'est pas résolue. Les propriétés et l'importance thérapeutique ont été traitées dans la deuxième partie de cet ouvrage.

Le sublimé corrosif possède une saveur styptique particulière, très désagréable; il est extrêmement vénéneux; sa solubilité et surtout celle de ses chlorures doubles ont fait de lui la préparation mercurielle la plus répandue. Ses propriétés antiseptiques particulièrement remarquables en ont généralisé l'emploi dans les pansements et les lavages des plaies.

(1) En présence d'une grande quantité de chlorure de sodium (10 éq. pour 1 éq. de HgCl), la réaction n'a plus lieu qu'à 120° en tubes scellés (Debray. *C. R. Acad. des Sciences*, t. XCII, p. 1222).

COMBINAISONS DU CHLORURE MERCURIQUE. — *Chlorure mercurique et acide chlorhydrique.* — Lorsqu'une dissolution de chlorure mercurique, saturée de ce sel pour une température donnée, est saturée de gaz acide chlorhydrique à cette même température, on obtient par le repos une cristallisation de chlorhydrates de chlorure mercurique qui ont, pour les températures correspondantes, les compositions suivantes.

1° A —10° : HgCl.H.Cl.7HO. Cristaux fusibles à —2°.

2° A 0° : 3 HgCl.2HCl.14HO. Cristaux très fusibles et très instables à la température ordinaire.

3° Vers 15° : 4HgCl.HCl.12HO. Prismes fusibles à une douce chaleur.

4° Entre 15° : et 40° 4HgCl.HCl.9HO. Fines aiguilles cristallisées.

5° à 60° : 6 HgCl.HCl.10HO. Aiguilles blanches soyeuses (Ditte) (1).

Oxychlorures mercuriques. — On connaît un très grand nombre de composés de cette sorte. On les obtient en faisant réargir, dans des conditions particulières, l'oxyde mercurique sur le chlorure mercurique. La chaleur (élévation de température ou frottement), la concentration des dissolutions, la proportion des deux corps réagissants, la présence de l'alcool, l'état isomérique de l'oxyde de mercure (employé sous forme de modification jaune ou de modification rouge), influent non seulement sur la composition et les propriétés, mais aussi sur l'isomérie des composés qui en résultent. Ces composés ont été étudiés par Thaülow (2), par Boucher (3) et par Millon (4). Leur étude détaillée nous entraînerait trop loin. En voici simplement la liste :

Oxychlorures à base d'oxyde rouge : HgCl.2HgO—HgCl.4HgO —HgCl.5HgO—HgCl.6HgO—

Oxychlorures à base d'oxyde jaune : 2HgCl.HgO—HgCl.2HgO —HgCl.3HgO—HgCl.4HgO—HgCl.6HgO

(1) Ditte. *C. R. Acad. des Sciences*, t. XCII, p. 353.
(2) Thaülow. *J. für pr. Chem.*, t. XXX, p. 370.
(3) Boucher. *C. R. Acad. des Sciences*, t. XIX, p. 773. — *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XXVII. p. 353.
(4) Millon. *C. R. Acad. des Sciences*, t. XX, p. 1291.

Sulfochlorure mercurique 2HgS.HgCl. — On l'obtient soit lorsqu'on traite une dissolution de chlorure mercurique par une quantité l'hydrogène sulfuré insuffisante pour précipiter tout le métal (Rose)(1); soit lorsqu'on fait digérer du sulfure noir de mercure récemment précipité avec une dissolution saturée de chlorure mercurique; soit lorsqu'on fond à 350° en tube scellé du sulfure de mercure avec un excès de chlorure mercurique (Schneider)(2). C'est un précipité blanc que la chaleur décompose en chlorure et sulfure mercuriques. L'hydrogène sulfuré en excès le transforme en sulfure mercurique, le chlore en chlorure mercurique et chlorure de soufre.

Ces travaux ont été critiqués par Poleck et Golercki (3), qui ont montré quelles difficultés l'on rencontrait, pour préparer de cette façon des corps définis non mélangés de chlorosulfures intermédiaires.

Chlorures doubles. — Le chlorure mercurique forme, avec un très grand nombre de chlorures, des chlorures doubles dans lesquels il joue le rôle de chlorure acide et que, pour cette raison, l'on a appelés chloromercurates. Ils correspondent, par leur constitution, aux chlorhydrates de chlorures mercuriques décrits plus haut, mais ils sont beaucoup plus stables qu'eux et même que le chlorure mercurique. Ils sont solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. On les obtient en faisant cristalliser le mélange des chlorures pris en proportions convenables.

Chlorures de mercure et de potassium. — On en connaît quatre qui sont : 1° : KCl,HgCl.HO. Prismes orthorhombiques très solubles dans l'eau. — 2° : KCl.2HgCl.2HO. Prismes quadratiques. — 3° : 3HgCl.2KCl.3HO (Berthelot). — 4° : KCl.4HgCl.4HO. Prismes orthorhombiques (Liebig(4). — Davy(5). — Bonsdorff(6). — Rammelsberg(7). — Boullay(8).

(1) Rose. *Ann. de Poggendorff*, t. XIII, p. 59.
(2) Schneider. *Ann. de Poggendorff*, t. XCV, p. 167.
(3) Poleck et Golercki. *D. chem. Gesell.*, t. XXI, p. 2412.
(4) Liebig. *J. de Schweiger*, t. XLIX, p. 252.
(5) Davy. *Philosoph. transact.*e 1822, p. 364.
(6) Bonsdorff. *Ann. de Poggendorff*, t. XVII, p. 123.
(7) Rammelsberg. *Ann. de Poggendorff*, t. XC, p. 33.
(8) Boullay. *Ann. Chim. et Phys.* (2e série), t. XXXIV, p. 344.

Chlorures de mercure et de sodium — 1° : NaCl.2HgCl.3HO. Prismes hexagonaux. (Bonsdorff. — Lassaigne[1] — Voit[2]. 2° : NaCl.HgCl. — Aiguilles transparentes (Voit).

Chlorures de mercure et d'ammonium. — On en connaît deux, 1° : $AzH^4Cl.HgCl.HO$ (*sels de sciences, sel de sagesse, sel alembroth*), Prismes rhomboïdaux (Soubeiran — Bonsdorff). (On l'obtient aussi en faisant bouillir une solution de sel ammoniac avec de l'oxyde mercurique.) L'action des alcalis sur ce sel dégageant de l'ammoniaque, donne naissance à des composés ammoniés. Sa densité de vapur prise à 440° est anomale; elle correspond à 8 volumes. On admet qu'à cette température il est complètement dissocié (Deville et Troost)[3]. — 2° $ArH^4Cl.2HgCl$. Rhomboèdres.

Chlorure de mercure et de baryum. BaCl.2HgCl.2HO. — Prismes clinorhombiques. (Davy, Bonsdorff).

Chlorure de mercure et de calcium. — 1° : CaCl.2HgCl.6H. Cristaux prismatiques. — 2° : CaCl.5HgCl.8HO. Octaèdres réguliers (Bonsdorff).

Chlorure de mercure et de magnésium. 1° : MgCl.HgCl.6HO. — Cristaux rhombiques. — 2° MgCl.3HgCl.5HO. Cristaux rhombiques (Davy, Bonsdorff).

Chlorure de mercure et de manganèse. MnCl.HgCl.4Ho. — Prismes rhomboïdaux droits, (Bonsdorff).

Chlorure mercurique et chlorure ferreux FeCl.HgCl.4HO. — Prismes jaunâtres (Bonsdorff).

Chlorure de mercure; de cuivre et de potassium. (3KCl.HgCl)CoCl.2HO. Cristaux orthorhombiques vert émeraude (Bonsdorff[4].

Le chlorure mercurique s'unit encore aux chlorures de cuivres, de nikel, de cobalt, de zinc, de glucinium, d'yttrium, de cérium, de strontium, de lithium, pour former des chlorures doubles analogues, stables et cristalisés (Bonsdorff),

(1) Lassaigne. *Ann. Chim. et Phys.* (2e série), t. LXIV, p. 104.
(2) Voit. *Ann. der. Chem. und. Pharm.*, t. CIV, p. 341.
(3) Deville et Troost. *C. R. Acad. des Sciences*, t. XLV, p. 821.
(4) Bonsdorff. *Ann. de Poggendorff*, t. XVII, p. 123, et t. XXXIII, p. 181.

Le chlorure mercurique se combine encore au cyanure mercurique. Les cristaux qui se forment par évaporation du mélange de ces deux sels dissous sont des pyramides quadrangulaires très solubles dans l'eau. Ce sel double doit avoir une constitution particulière, car les propriétés des sels de mercure y sont masquées comme dans le cyanure mercurique.

Chlorure mercurique et perchlorure de phosphore. $PhCl^5.3HgCl$. — On obtient ce composé en chauffant dans une cornue, au bain d'huile 1 équivalent de pentachlorure de phosphore avec 3 équivalents de chlorure mercurique. On sépare le perchlorure de phosphore qui se sublime dans les premiers instants de l'opération, et on chauffe à 200°-220°. Le sel double se condense dans le col de la cornue sous forme d'aiguilles blanches nacrées. Il se dissout dans l'eau en se décomposant, (Baudrimont) (1).

Chlorure mercurique et chromate acide de potassium $KO.2CrO^3.HgCl$. — On obtient ce sel, ainsi que le sel d'ammonium correspondant $KO.2CrO^3.HgCl.HO$, en mélangeant des solutions bouillantes de bichromate de potasse ou d'ammoniaque et de chlorure mercurique. Ils constituent des prismes orthorhombiques rouge grenat, décomposables par l'eau (Millon) (2).

Chlorure mercurique et sulfite d'ammoniaque $S^2(AzH^4)O^6.2HgCl$. — Paillettes blanches nacrées décomposables par l'eau bouillante.

Chlorure mercurique et acétate basique de cuivre $(C^4H^3CuO^4.CuO.2HgCl$. — Cristaux bleus, très peu solubles dans l'eau froide.

Ces deux composés se préparent en évaporant jusqu'à cristallisation les solutions saturées des deux sels.

Chlorure mercurique et éther méthylsulfhydrique. $(C^2H^2)^2H^2S^2(HgCl)^2$.

Chlorure mercurique et éther éthylsulfhydrique. $(C^4H^4)^2H^2S^2(HgCl)^2$.

(1) Baudrimont. *Ann. Chim. et Phys.* (4e série), t. II, p. 5.
(2) Millon. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XVIII, p. 388.

On mélange du sulfure neutre de méthyle ou d'éthyle à une dissolution alcoolique de chlorure mercurique employée en excès et chauffée légèrement. Ces composés, étant peu solubles dans l'alcool froid, cristallisent par refroidissement. On les purifie par dissolution dans l'éther. Tous deux cristallisent en prismes clinorhombiques altérables à l'air. La chaleur les décompose, l'acide sulfhydrique les dédouble en sulfure mercurique et éther sulfhydrique neutre, méthylique ou éthylique. L'ammoniaque les décompose également avec formation de composés ammoniés (Loir) (1).

Bromures de Mercure.

BROMURE MERCUREUX Hg^2Br. *Protobromure de mercure.* — On le prépare : 1° en triturant du bromure mercurique et du mercure et sublimant le mélange, en opérant comme pour le calomel. 2° En précipitant le nitrate mercureux par le brome (Stroman) (2), par le bromure de potassium ou par l'acide bromhydrique (Balard) (3).

Préparé par voie sèche, il se présente sous forme de masses fibreuses, blanches à froid; jaunes à chaud; il est isomorphe avec le chlorure mercureux. Préparé par voie humide, il constitue une poudre blanche insoluble, volatile sans décomposition à 340°-350°. Il jouit de propriétés analogues à celles du calomel. Il se comporte d'une manière analogue vis-à-vis de la potasse, de l'ammoniaque, du chlorhydrate et du bromhydrate d'ammoniaque.

BROMURE MERCURIQUE $HgBr$. *Bibromure de mercure.* — On le prépare : soit en traitant le mercure par un excès de brome, soit en dissolvant l'oxyde mercurique dans l'acide bromhydrique (Balard), soit en sublimant un mélange de sulfate mercurique et de bromure de potassium (Lœwig) (4), soit en traitant par le brome une dissolution de nitrate mercurique, en opérant

(1) Loir. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XXXIX, p. 439.
(2) Stroman. *D. chem. Gesell.*, t. XX, p. 2818.
(3) Balard. *Ann. Chim. et Phys.* (2e série), t. XXXII, p. 360.
(4) Lœwig. *Mag. Pharm.*, t. XXXIII, p. 7.

comme pour la préparation du chlorure mercurique (Siévers); dans ce dernier cas il se forme en même temps de l'acide hypobromeux. Les procédés de double décomposition donnent rarement un produit pur, ce corps n'étant pas complètement insoluble dans l'eau.

Il cristallise en lamelles blanches brillantes. Il est soluble dans 94 parties d'eau froide et dans 4 à 5 parties d'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 222°-223° et peut être sublimé sans décomposition. Il est légèrement altéré par la lumière avec dépôt de bromure mercureux.

L'acide azotique le décompose. L'acide hypochloreux le transforme en bromure, chlorure et bromate mercuriques. L'hypochlorite de soude donne un oxy-bromure en présence de l'eau.

Il forme plusieurs bromures doubles.

Bromure double de potassium et de mercure. KBr.2HgBr. — On l'obtient par évaporation spontanée d'une dissolution de bromure de potassium que l'on a saturée de bromure mercurique. Octaèdres jaunes anhydres, d'après Lœwig, accompagnés de deux équivalents d'eau, d'après Bonsdorff.

Bromure double de strontium et de mercure. SrBr.2HgBr. On le prépare comme le précédent (Lœwig).

On obtient par des procédés analogues un certain nombre de bromures doubles cristallisés il est vrai, mais sur la formule desquels règne beaucoup d'incertitude. Ce sont les bromures doubles que le mercure forme avec les bromures d'ammonium, de sodium, de baryum, de calcium, de magnésium, de manganèse, de zinc, de fer (Bonsdorff) (1).

Le bromure de mercure se dissout abondamment dans les dissolutions d'acide bromhydrique. Lœwig, d'après les rapports des quantités dissoutes, attribue au composé qui existe à l'état de solution à la température de 40°, la formule 2HgBr.HBr.

Le bromure mercurique se combine à l'éther pour donner, dans des conditions particulières, la combinaison $2HgBr.3C^8H^{10}O^2$ (Nicklès) (2).

(1) Bonsdorff. *Ann. de Poggendorff*, t. XIX, p. 339.
(2) Nicklès. *C. R. Acad. des Sciences*, t. LII, p. 869.

Une solution bouillante de bromure mercurique dissout de l'oxyde de mercure et laisse déposer par refroidissement un corps décrit par Lœwig et Rammelsberg [1] avec des caractères différents, ce qui ne permet pas de croire qu'ils aient eu un *oxy-bromure* 3HgO.HgBr., de composition bien définie.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de bromure mercurique, on obtient, avant le sulfure HgS et comme terme transitoire, un *sulfo-bromure* assez stable 2HgS.HgBr., poudre blanche insoluble dans les acides.

Iodures de Mercure

Il en existe deux seulement qui soient bien définis.

IODURE MERCUREUX. Hg^2I. *Protoiodure de mercure.* — On le prépare : 1° en triturant dans un mortier 200 parties de mercure et 127 parties d'iode, en présence d'un peu d'alcool pour faciliter la réaction ; il est bon de laver le produit à l'alcool chaud pour enlever l'iodure mercurique qui aurait pu prendre naissance, car ce corps est très vénéneux.

2° On fait bouillir une dissolution d'azotate mercureux bien exempte d'azotate mercurique avec un excès d'iode ; ou bien on ajoute à froid, par petites portions, une dissolution alcoolique d'iode à une dissolution de nitrate mercureux. Les cristaux obtenus sont lavés d'abord à l'acide nitrique étendu, puis à l'eau distillée froide (Stroman) [2].

La précipitation d'un sel mercureux par l'iodure de potassium est un procédé défectueux ; il se forme toujours des sels basiques si la liqueur est neutre, de l'iode libre si elle est acide.

3° On fait réagir l'iodure de potassium sur la combinaison que forme l'acétate mercureux avec le pyrophosphate de soude ; on lave le précipité à l'eau froide (Lefort) [3].

4° On l'obtient cristallisé en chauffant au bain de sable, à 250° au plus, un ballon dont le fond renferme du mercure et au centre

(1) Rammelsberg. *Ann. de Poggendorff*, t. LV, p. 248.
(2) Stroman. *D. chem. Gesell.*, t. XX, p. 2818.
(3) Lefort. *Journ. Pharm. et Chim.* (4e série), t. XVII, p. 267.

duquel est suspendu un tube contenant de l'iode; les cristaux se condensent dans le col, mais sont toujours un peu souillés de vapeurs mercurielles. Il est préférable d'employer le procédé suivant : on chauffe avec précaution le protoiodure cristallisé, il se sublime entièrement sans décomposition. La sublimation commence à 190° (Yvon), à 115° (Stroman); à 220° les cristaux se ramollissent, et fondent à 290° en un liquide noirâtre qui entre en ébullition vers 310°, en se décomposant partiellement. Tandis qu'au contraire, si l'on chauffe brusquement le protoiodure, il se décompose en mercure métallique et en un sublimé jaune clair de composition inconnue (Yvon) (1). Y a-t-il là une question de décomposition ou de dissociation? ce point n'est pas résolu.

L'iodure mercureux amorphe est une poudre jaune verdâtre insoluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'eau : 1/2400; sa densité est environ de 7,7.

L'iodure mercureux cristallisé dérive, quant à sa forme, du système orthorhombique. Il est jaunâtre et devient rouge quand on le chauffe; le phénomène commence vers 70°; par refroidisse- il reprend sa couleur primitive (Yvon) (1).

Il est peu stable et tend à se décomposer sous l'influence de la lumière, de la chaleur, en donnant du mercure et de l'iodure mercurique. Il en est de même avec beaucoup d'autres agents chimiques, notamment avec les iodures et les chlorures alcalins, surtout avec les iodures par suite de la formation rapide d'un iodure mercurique double.

L'acide azotique (D = 1,5) bouillant le convertit en iodure mercurique et en iodate de mercure insoluble. L'acide à 1,3 de densité donne, dans les mêmes conditions, la combinaison $HgO.AzO^5.HgI$ que l'on obtient aussi lorsqu'on traite l'azotate mercurique par l'iode à chaud (Kraut) (2).

IODURE MERCURIQUE HgI. *Biiodure de mercure.* — On peut l'obtenir par combinaison directe de l'iode et du mercure à équivalents égaux, en observant les précautions indiquées pour

(1) Yvon. *C. R. Acad. des Sciences*, t. LXXVI, p. 1607.
(2) Kraut. *D. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 3461.

l'iodure mercureux; c'est ainsi, que dans les recherches toxicologiques, on caractérise le mercure.

On le prépare par double décomposition entre le bichlorure de mercure et l'iodure de potassium, pris à équivalents égaux; le précipité obtenu est lavé à l'eau ou à l'alcool.

C'est une masse cristalline écarlate, formée par des octaèdres dérivés du système quadratique. Lorsqu'on les chauffe, on observe les phénomènes suivants : à 126°, ils commencent à jaunir; puis, entre 253° et 258°, ils fondent en une masse jaune, et se volatilisent sans décomposition si l'on n'élève pas trop brusquement la température. Les cristaux sublimés se présentent alors sous une modification particulière, la *modification jaune*, constituée par des prismes orthorhombiques, d'après Mitscherlich (1), et clinorhombiques, d'après Frankenheim (2). Cette modification jaune paraît se former aussi par voie humide, en précipitant les sels mercuriques par l'iodure de potassium dans des conditions particulières (Mitscherlich, H. Schiff). Cette modification n'est pas stable : elle se transforme inversement par le refroidissement, ou plus rapidement par le frottement, dans la modification rouge, la seule stable à la température ordinaire. Cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur égal à + 1500 calories par équivalent (Berthelot).

L'iodure mercurique rouge est peu soluble dans l'eau. Un litre d'eau à 17°,5 en dissout $0^{gr}0403$, et à 22° $0^{gr}0536$; il est beaucoup plus soluble dans l'alcool, surtout concentré; ainsi un litre d'alcool à 80 % en dissout $2^{gr}857$ et un litre d'alcool absolu en dissout $11^{gr}863$ (Bourgoin) (3). Il est peu soluble dans les corps gras, mais suffisamment pour les rendre propres aux usages antiseptiques auxquels la chirurgie les emploie (Méhu) (4).

Il est soluble surtout dans les dissolutions d'iodures alcalins, car il forme avec eux des iodures doubles très stables. Le chlore le décompose en donnant de l'iode et du chlorure mercurique; le chlorure de chaux donne du mercure et du periodate de chaux. Il est incomplètement réduit par le chlorure stanneux. Les métaux

(1) Mitscherlich. *Ann. de Poggendorff*, t. XXVIII, p. 117.
(2) Frankenheim. *J. für pr. Chem.*, t. XVI, p. 4.
(3) Bourgoin. *Ann. Chim. et Phys.* (6e série), t. III, p. 429.
(4) Méhu. *Journ. Pharm. et Chim.* (5e série), t. XII, p. 249.

le décomposent en s'emparant de l'iode et en formant avec l'iodure mercurique non décomposé un iodure double, ou, si cette formation secondaire n'a pas lieu, en formant un amalgame d'où le mercure peut être séparé par volatilisation. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout et l'abandonne par refroidissement cristallisé sous la modification rouge, en prismes quadratiques pyramidés (Kœhler) (1).

On a décrit des iodures autres que les deux précédents, savoir : un iodure *mercuro-mercurique* $Hg.I^3Hg^2I + 2HgI$; un *biiodure* HgI^2, et un *triiodure* HgI^3. On doit les considérer plutôt comme des mélanges que comme des combinaisons.

Iodures doubles. — Une dissolution concentrée d'un iodure alcalin peut dissoudre à chaud 3 équivalents d'iodure mercurique. Par le refroidissement 1 équivalent d'iodure mercurique se dépose, et par évaporation il cristallise un iodure double incolore ou peu coloré ayant pour formule générale $MI.2HgI + nHO$. Ces iodures doubles sont très solubles dans l'eau; un grand excès de ce liquide les décompose : il se fait un dépôt d'iodure mercurique et la dissolution, abandonnée à l'évaporation, laisse de nouveau déposer l'iodure double $MI.2HgI$, tandis qu'il reste dans les eaux mères de l'iodure alcalin MI. Les iodures de formule $MI.HgI$ qui cristallisent par l'évaporation des eaux mères de l'opération précédente ne sont pas des espèces définies, ce sont des mélanges d'iodure alcalin et d'iodure double $MI.2HgI + MI = 2(MI.HgI)$; les iodures doubles sont décomposés aussi par les acides.

C'est ainsi que Boullay a obtenu les corps suivants :

Iodure de potassium et de mercure $KI.2HgI.3HO$.

Il peut aussi se former lorsqu'on fait bouillir l'iodure de potassium avec de l'oxyde mercurique. Celui-ci déplace la potasse; il se forme de l'iodure mercurique, et par suite un iodure double; la liqueur renferme de la potasse libre. C'est un réactif très sensible des alcaloïdes, qu'il précipite dans les dissolutions très étendues.

Iodure de sodium et de mercure $NaI.2HgI$.
Iodure d'ammonium et de mercure $AzH^4I.2HgI.2HO$.
Iodure de baryum et de mercure $BaI.2HgI$ (?).

(1) Kœhler. *D. chem. Gesell.*, 1879, p. 608.

Iodure de strontium et de mercure SrI. 2HgI. (?).

Iodure de calcium et de mercure CaI. 2HgI (?).

Iodure de magnésium et de mercure, MgI. 2HgI. (?), Boullay [1].

Les iodures suivants ont une autre constitution ; ils sont jaunâtres et déliquescents :

Iodure de zinc et de mercure ZnI. HgI (Bonsdorff) [2], (Boullay).

Iodure de cadmium et de mercure CdI. HgI. (Berthemot) [3].

Iodure de fer et de mercure FeI. HgI (Bonsdorff, Berthemot).

Iodure de sous-oxyde de cuivre et de mercure Cu^2I. HgI (Meusel) [4], (Caventou et Willm) [5]. Ce dernier est un précipité rouge vermillon que l'on obtient en mélangeant une dissolution de sulfate de cuivre, saturée d'acide sulfureux, avec une dissolution d'iodure de potassium saturée d'iodure mercurique.

L'acide iodhydrique concentré et chaud dissout abondamment l'iodure mercurique, environ 2 éq. de HgI pour 1 éq. de HI. La solution laisse déposer, par refroidissement, de l'iodure mercurique, puis, par évaporation, des cristaux jaunes auxquels Gmelin [6] donne pour formule HI. 2HgI. Ils sont décomposables par l'eau.

Iodure de mercure et iodure de morphine $C^{34}H^{19}AzO^6$, HI, ^{2}HgI. — On traite par l'alcool bouillant, parties égales d'iodure mercurique et d'iodhydrate de morphine; on filtre, et le sel cristallise par refroidissement sous forme d'aiguilles prismatiques jaunâtres (Caillot, Bouchardat).

Chloro-iodure mercurique HgI. 2HgCl. — Une solution saturée et bouillante de chlorure mercurique dissout l'iodure

(1) Boullay. *Ann. Chim. et Phys.* (2e série), t. XXXIV, p. 340.
(2) Bonsdorff. *Ann. de Poggendorff*, t. XVII, p. 266.
(3) Berthemot. *Journ. Pharm. et Chim.* (2e série), t. XIV, p. 186 et 610, et t. XVII, p. 456.
(4) Meusel. *D. chem. Gesell.*, t. III, p. 123.
(5) Caventou et Willm, *Bull. Société chimique*, t. XIII, p. 194 et 220.
(6) Gmelin. *Annuaire de Chimie de Berzélius*, 1842, p. 56.

mercurique; la liqueur filtrée abandonne, par refroidissement, des lamelles blanches ayant la formule HgI.2HgCl. Ce corps prend aussi naissance lorsqu'on verse de l'iodure de potassium dans du bichlorure de mercure en excès; il se transforme en iodure double sous l'influence d'un excès d'iodure de potassium (Personne) (1).

Oxydo-iodure mercurique HgI. 3HgO. —Poudre brun-jaunâtre obtenue en chauffant l'iodure mercurique avec de la lessive de potasse, ou bien en fondant ensemble 3 éq. d'oxyde mercurique avec 1 éq. d'iodure mercurique (Rammelsberg) (2).

Sulfo-iodure mercurique HgI.HgS. — C'est un précipité jaune, qui se forme toutes les fois que l'on traite une dissolution renfermant de l'iodure mercurique par une quantité d'hydrogène sulfuré insuffisante pour précipiter tout le mercure (Rammelsberg).

Combinaisons avec les éthers sulfhydriques.

1° $(C^2H^2)^2H^2S^2.2HgI$. — On chauffe à 100° en vase clos, pendant deux heures, soit du sulfure de mercure et de l'iodure de méthyle dissous dans l'alcool méthylique, soit la combinaison mercurique $(C^2H^2)^2H^2S^22.HCl$ avec de l'iodure de méthyle dissous dans l'alcool méthylique. Il se dépose par refroidissement un corps qui a pour formule $(C^2H^2)^2H^2S^2.2HgI + (C^2H^2)^2H^2S^2$. On le reprend par l'alcool bouillant qui le dédouble, et abandonne par refroidissement le composé $(C^2H^2)^2H^2S^2.2HgI$. Il constitue des cristaux jaunes, fusibles à 87° et complètement décomposables à 180° un éther méthyl sulfhydrique et iodure mercurique (Loir) (3).

2° $(C^4H^4)^2H^2S^2.2HgI$. — On obtient ce corps comme le composé méthylique correspondant, en employant l'iodure d'éthyle dissous dans l'alcool éthylique. Il cristallise en petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 110° et complètement décomposables à 180 degrés en éther sulfhydrique et iodure mercurique (Loir).

(1) Personne. (Voir *Analyse volumétrique*, p. 96.)
(2) Rammelsberg. *Ann. de Poggendorff*, t. XLVIII, p. 175 et 182.
(3) Loir. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. LIV, p. 42.

Oxydes de Mercure.

L'oxygène forme avec le mercure deux composés : l'oxyde mercureux Hg^2O et l'oxyde mercurique HgO.

OXYDE MERCUREUX Hg^2O. — *Sous-oxyde de mercure.*

Il prend naissance lorsqu'on traite le calomel par la potasse ou la soude, ou par l'eau de chaux (eau phagédénique noire des anciennes pharmacopies).

On le prépare 1° en : précipitant un sel mercureux par la potasse en excès (Duflos). Pour cela, on verse du nitrate mercureux, dissous au moyen d'eau acidulée, dans une dissolution de potasse; le précipité est lavé à l'eau froide et séché à l'abri de la lumière. Si l'on opérait en présence d'un excès de sel mercureux, il se formerait un sel double de bioxyde et d'alcali, et une partie de l'oxyde mercureux passerait à l'état de mercure métallique; 2° en broyant l'acétate mercureux avec de la potasse alcoolique. Le précipité est lavé à l'alcool, puis à l'éther et séché. (W. Bruns et O. von der Pfordten) (1).

Cet oxyde est une poudre brune très instable et très difficile à obtenir, exempte de mercure métallique. Il est décomposé par la lumière même diffuse, par la chaleur même au-dessous de 100°. Il se dissout dans les acides en donnant le sel mercureux correspondant, ce qui prouve que c'est une espèce définie et non un mélange de mercure et de bioxyde.

Il donne : en présence de l'acide phosphoreux, du mercure et de l'acide phosphorique; en présence du carbonate d'ammoniaque, du mercure et du bioxyde de mercure; en présence de l'acide cyanhydrique, du mercure et du cyanure mercurique. Le chlorure d'ammonium le transforme en mercure et chlorure double, l'iodure de potassium en mercure et iodure double.

OXYDE MERCURIQUE HgO. — *Bioxyde de mercure.* — Ce corps se présente sous plusieurs modifications.

Oxyde jaune. — 1° On le prépare en versant une dissolution de bichlorure de mercure dans une dissolution de potasse. Le bichlo-

(1) W. Bruns et O. von der Pfordten. *D. chem. Gesell*, t. XXI, p. 2010.

rure doit être employé en quantité moindre que la quantité théorique, afin que l'alcali soit en excès. Le bichlorure doit être préféré à tous les autres sels de mercure qui le donnent, pour la plupart, mélangé à des sels basiques. Il est amorphe et anhydre (Millon).

2° On l'obtient cristallisé en alcalinisant par la potasse une dissolution de bichlorure de mercure additionnée de vingt fois son poids de chlorure de sodium. Il se précipite au bout de quelque temps seulement de petites lamelles cristallines jaunes d'oxyde. En opérant à 100°, l'oxyde se dépose avec la couleur et les propriétés de l'oxyde rouge (Debray) (1).

Oxyde rouge. — On l'obtient : 1° Par oxydation directe en chauffant le métal à l'air (Lavoisier); 2° En calcinant le nitrate mercurique ou un mélange de nitrate mercurique et de mercure, lequel s'oxyde aux dépens des vapeurs nitreuses mises en liberté; 3° En décomposant par des lavages prolongés, à chaud ou à froid, l'acétate mercurique ou l'azotate tribasique de mercure; 4° En traitant par la potasse ou la soude ou bien par les carbonates de ces bases, les oxydochlorures $HgCl + 2HgO$ ou $HgCl.4HgO$; 5° On l'obtient cristallisé par le procédé de Debray, en opérant comme pour l'oxyde jaune, mais en chauffant à 100°.

L'oxyde rouge de mercure obtenu par l'oxydation du métal cristallisé dans le système clinorhombique (Descloizeaux) (2).

Ces deux oxydes se différencient par quelques propriétés chimiques. Voici les deux plus remarquables. L'acide oxalique en solution aqueuse transforme, même à froid, l'oxyde jaune en un oxalate blanc; il n'attaque pas l'oxyde rouge même à l'ébullition. L'oxyde jaune se change à 100°, sous l'influence d'une solution alcoolique de bichlorure de mercure, en oxydo-chlorure noir; l'oxyde rouge ne change pas d'aspect (Millon) (3).

L'action inégale du chlore sur ces deux oxydes, l'inégale durée de leur décomposition par la chaleur (Pelouze) (4) n'est due en

(1) Debray. *C. R. Acad. des Sciences*, t. XCIV, p. 1222.
(2) Descloizeaux. *Ann. Chim. et Phys.* (4e série) t. XX, p. 202.
(3) Millon. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XVIII, p. 333.
(4) Pelouze. *C. R. Acad. des Sciences*, t. XVI, p. 50.

réalité qu'à la différence de leur état de division (Gay-Lussac) [1], (Millon) [2].

L'oxyde mercurique est lentement décomposé par la lumière avec formation de mercure métallique (Guibourt). La chaleur le décompose; cette décomposition est une véritable dissociation (Meyer) [3], mais les résultats de l'expérience se compliquent de la difficulté de réabsorption du corps volatil par le corps fixe qui a passé dans les parties froides de l'appareil, conditions différentes de celles dans lesquelles on opère ordinairement la réalisation du phénomène (Debray) [4]. Il est peu soluble dans l'eau, à 1/30000 d'après Bineau [5].

L'oxyde mercurique se comporte comme un oxydant vis-à-vis de tous les corps en général : soufre, phosphore (détonation), chlore (formation d'acide hypochloreux), acide sulfureux (formation d'acide sulfurique et d'un sel mercureux), sels de protoxyde de fer (peroxydation de FeO), métaux (lorsqu'ils sont divisés et chauffés avec lui, forment des oxydes avec incandescence). Il réagit sur le sodium, pour former le composé défini HgO. NaO (Beketoff) [6]. Il s'unit à la potasse fondue en donnant un composé KO. 2HgO accompagné d'une poudre verdâtre amorphe peu définie; la soude se comporte de même. Il est réduit par le chlorure stanneux. Il déplace la potasse de l'iodure de potassium en formant un iodure double. Sa réaction sur les sels ammoniacaux sera étudiée à propos des bases ammonio-mercuriques.

L'oxyde de mercure forme avec l'urée et l'allantoïne les combinaisons suivantes :

Oxyde de mercure et urée. — Elles s'effectuent suivant trois proportions. Ces combinaisons ont été décrites par Liebig [7].

1° : $2HgO + C^2H^4Az^2O^2$. On l'obtient en faisant digérer l'oxyde

(1) Gay-Lussac. *Comptes rendus Acad. des Sciences*, t. XVI, p. 309.
(2) Millon. *Loco citato.*
(3) Meyer. *D. chem. Gesell.*, 1873, p. 714.
(4) Debray. *C. R. Acad. des Sciences*, t. LXXVII, p. 123, t. XCIV, p. 1222.
(5) Bineau. *C. R. Acad. des Sciences*, t. XLI, p. 509.
(6) Beketoff. *D. chem. Gesell.*, t. , p. 2392, 1880.
(7) Liebig. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XXXIX, p. 86.

mercurique avec un excès d'urée : poudre blanche insoluble décomposable par la chaleur avec explosion.

2° : $3HgO + C^2H^4Az^2O^2$. On mélange une solution de sublimé corrosif à une solution d'urée rendue alcaline par la potasse, en ayant soin de maintenir la réaction alcaline jusqu'à la fin : poudre jaune qui devient rougeâtre après lavages à l'eau bouillante et dessiccation à 100°.

3° : $4HgO + C^2H^4Az^2O^2$. On précipite une solution alcaline d'urée par le nitrate mercurique : poudre blanche grenue après lavages à l'eau bouillante et dessiccation.

Oxyde de mercure et nitrate d'urée. —

1° : $2HgO + C^2H^4Az^2O^2, AzO^5HO$. — On verse une dissolution de nitrate d'urée dans une dissolution acide de nitrate mercurique et l'on filtre; la liqueur filtrée abandonne peu à peu la combinaison ci-dessus indiquée.

2° : $3HgO + C^2H^4Az^2O^2, AzO^5HO$. — On verse dans une dissolution d'urée une dissolution étendue de nitrate mercurique tant qu'il se forme un précipité.

3° : $4HgO + C^2H^4Az^2O^2, AzO^5HO$. — On mélange des dissolutions étendues et chaudes de nitrate mercurique et d'urée. Cette combinaison cristallise par refroidissement. Liebig a utilisé la formation de ces composés pour le dosage de l'urée.

Oxyde de mercure et allantoïne. — On connaît également trois combinaisons de ces deux corps.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'allantoïne avec un excès d'oxyde mercurique et qu'on filtre la dissolution bouillante, il se dépose par refroidissement une combinaison ayant pour formule : $3(C^8H^5Az^4O^5) + 5HgO$. Les eaux-mères en laissent déposer par évaporation une deuxième : $3(C^8H^5Az^4O^5) + 4HgO$. Enfin, lorsqu'on verse une dissolution de nitrate mercurique dans une dissolution d'allantoïne, il s'en forme une troisième . $2(C^8H^5Az^4O^5) + 5HgO$.

Sulfures de Mercure.

Le sulfure mercureux Hg^2S, obtenu par double décomposition entre un sel mercureux et un sulfure alcalin, ne paraît pas exister en tant qu'espèce définie [1].

SULFURE MERCURIQUE HgS. — Le sulfure mercurique HgS se rencontre dans la nature; il portele nom de cinabre. On le prépare par voie sèche ou par voie humide.

Préparation du sulfure mercurique par voie sèche. — Le soufre et le mercure, employés dans la proportion de 42 parties de mercure pour 8 parties de soufre, broyés ensemble à la température ordinaire, donnent un sulfure noir (*œthiops per se*), qui, étant chauffé, représente une combinaison plus intime des éléments et perd la plus grande partie du soufre en excès (*éthiops minéral*). A la rigueur on ne peut le considérer comme un produit exactement défini HgS.

On décrit ordinairement comme du sulfure de mercure deux autres modifications plus ou moins rouges, que l'on nomme cinabre ou vermillon, suivant leur mode de préparation et leur plus ou moins grand état de division. Un grand nombre de procédés ont été donnés pour leur préparation; voici en principe en quoi ils consistent :

1° On combine le mercure au soufre fondu, on coule la masse noirâtre obtenue, on la concasse et on la sublime dans des cylindres en fer (procédé d'Amsterdam);

2° On mélange le soufre et le mercure à froid jusqu'à ce que le mercure soit éteint, et on sublime ce mélange en ne recueillant le sulfure que lorsque tout l'excès de soufre est volatilisé (procédé d'Idria).

La matière sublimée appelée cinabre par voix sèche, obtenue par l'un ou l'autre procédé, est pulvérisée aussi finement que possible en opérant sous l'eau.

(1) Barfœd. — *J. für Chem.*; t. CXIII, p. 231. — *Journ. Pharm. et Chim.* (4e série), t. IV, p. 233.

Préparation du vermillon. — Le sulfure noir obtenu par voie humide, ainsi que l'éthiops minéral, se transforment en une variété de sulfure qui est rouge lorsqu'on les fait digérer avec des sulfures alcalins ou des sels de la série thiosique. Ce sont ces produits que l'on appelle *vermillon* ou *cinabre par voie humide*.

On les obtient en faisant digérer le mélange destiné à former l'éthiops minéral avec une solution alcaline à la température 45° au plus (Brunner) (1) ou bien en chauffant le mercure avec du polysulfure de potassium et lavant ensuite à la potasse (Dœbereiner) (2), ou bien encore en agitant ensemble un mélange de mercure et de soufre avec du polysulfure de potassium (Firmenich) (3) ou d'ammoniaque (Gauthier-Bouchard) (4).

Les chloromercurates alcalins traités par l'hyposulfite de soude donnent du sulfure rouge si la liqueur est froide et neutre, du sulfure noir si elle est acide ou chauffée à 60°. Ce sulfure rouge prend également naissance lorsqu'on chauffe à 50° du calomel, du sulfate de zinc et une dissolution d'hyposulfite de soude (Fleck) (5)

Les cristaux naturels de cinabre dérivent d'un rhomboèdre aigu de 71°48'. Ils sont transparents, rouge-brun, et présentent le phénomène de la polarisation rotatoire (Descloizeaux) (6). Ils se volatilisent sans fondre, leur densité est de 8,09. Ils brûlent dans l'air avec formation d'acide sulfureux et de mercure; dans le chlore avec formation de chlorure mercurique et de chlorure de soufre. Ils sont facilement réduits à chaud par le charbon, le cuivre, le zinc, l'hydrogène naissant. L'acide sulfurique donne du sulfate de mercure et de l'acide sulfureux; le chlore et l'eau régale le décomposent. Chauffé avec les bases alcalines et alcalino-terreuses, il forme un sulfure et un sulfate et le mercure est mis en liberté. L'acide iodhydrique concentré le transforme en biiodure (Kékulé) (7); le perchlorure de fer, le chlorure cuivrique, en bichlorure.

(1) Brunner. *Ann. de Poggendorff*, t. XV, p. 593.
(2) Dœbereiner. *J. de Schweiger*, t. LXI, p. 280.
(3) Firmenich. *Dingl. polyt. Journ.*, t. CLXII, p. 370.
(4) Gauthier-Bouchard. *Rép. Chimie appliquée*, 1862, p. 273.
(5) Fleck. *J. für pr. Chem.*, t. XCIX, p. 247.
(6) Descloizeaux. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. LI, p. 361.
(7) Kékulé. *Ann. der Chem. und. Pharm.* Supp., t. II, p. 101.

Préparation du sulfure mercurique par voie humide. — On précipite un sel mercurique, le bichlorure de préférence, par un excès d'hydrogène sulfuré. On emploie de préférence le bichlorure. Il jouit des mêmes propriétés générales que le cinabre, mais il résiste moins bien que lui aux agents chimiques. Ses caractères analytiques sont très importants (voir page 84).

Sulfures doubles. — Le sulfure de mercure précipité, mis en digestion avec une dissolution concentrée de sulfure de potassium, se transforme, si celle-ci est froide, en un sulfure double HgS.KS.7HO cristallisé en aiguilles blanches, et si elle est chaude en un autre sulfure HgS.KS.HO., cristallisé en paillettes jaune d'or. Le sulfure HgS.KS se dissout dans les sulfures alcalins; l'addition d'eau pure en précipite du sulfure noir HgS, la chaleur un nouveau sulfure double 5HgS.KS.5HO. Ce dernier a été obtenu directement par Ditte[1] en introduisant un excès de sulfure de mercure dans une solution concentrée de sulfure de potassium; il constitue de longues aiguilles noires et brillantes décomposables par l'eau.

Séléniures et Tellurures.

Le séléniure et le tellurure de mercure préparés jusqu'à présent ne sont pas des composés bien définis. On rencontre dans la nature du séléniure et du tellurure de mercure accompagnés de sulfure mercurique; ce sont plutôt des mélanges que des combinaisons véritables (Berzélius).

Azoture de Mercure ($AzHg^3$)

(*Voir composés ammoniés*, page 77)

(1) Ditte. *C. R. Acad. des Sciences*, t. XCVIII, p. 1271.

Phosphure de Mercure

L'action du phosphore en vapeur sur le calomel (Davy) (1), celle de l'hydrogène phosphoré sur le calomel (Rose) (2) ou sur une solution d'azotate mercureux (Thomsen) donne naissance à des composés auxquels on a donné le nom de phosphure de mercure. Mais ces différents corps, obtenus dans ces conditions différentes, ne sont pas identiques.

Arséniure de Mercure

L'arséniure de mercure n'est pas connu à l'état de liberté. Les travaux de Drauty (3), Bergmaur, Lassaigne (4), Boettger (5) n'offrent aucune concordance.

Sels formés par le Chlore, le Brome et l'Iode

En dissolvant l'oxyde mercureux ou l'oxyde mercurique dans les acides chlorique, perchlorique, bromique, etc., on obtient les corps suivants :

CHLORATE MERCUREUX $Hg^2O\,ClO^5$. — Cristaux jaunes verdâtres d'après Vauquelin (6); longues aiguilles transparentes d'après Væchter (7).

CHLORATE MERCURIQUE NEUTRE $HgO\,ClO^5$. — Cristaux quadratiques (Væchter), rhombiques et isomorphes du bromate mercurique d'après Thopsoë (8).

(1) Davy. *Philosoph. Transact.* 1882, p. 364.
(2) Rose. *Ann. de Poggendorff*, t. XXIV, p. 335, et XL, p. 75.
(3) Drauty. *Journ. de Chimie médicale*, t. XII, p. 650.
(4) Lassaigne. *Journ. de Chimie médicale*, t. VIII, p. 582.
(5) Bœttger. *J. für pr. Chem.*, t. I, p. 303, et t. XII, p. 351.
(6) Vauquelin. *Ann. Chim. et Phys.* (1re série), t. XCV, p. 103.
(7) Væchter. *J. für pr. Chem.*, t. XXX, p. 321.
(8) Thopsoë. *Wien. Akad. Berl.*, t. LXVI, p. 2.

CHLORATE MERCURIQUE BASIQUE $2HgO\,ClO^5.\,HO$. — Prismes orthorhombiques (Berzélius).

PERCHLORATE MERCUREUX $Hg^2O\,ClO^7.6HO$. — (Roscoë [1]).

PERCHLORATE MERCURIQUE $HgO\,ClO^7$. — Prismes orthorhombiques (Serullas) [2].

Tous ces composés détonent par le choc ou une élévation de température.

BROMATE MERCUREUX $Hg^2O\,BrO^5$. — Sel fort peu stable et décomposable par l'eau tiède avec formation de bromate mercureux basique $(Hg^2O)^2\,BrO^5$ (Rammelsberg) [3].

BROMATE MERCURIQUE $HgO\,BrO^5$. — Prismes incolores peu solubles dans l'eau. On connaît aussi un bromate mercureux basique $(HgO)^2\,BrO^5HO$, cristallisé en prismes orthorhombiques (Rammelsberg).

Ces composés détonent comme les chlorates correspondants.

IODATE MERCUREUX $Hg^2O\,IO^5$. — Précipité blanc insoluble obtenu par double décomposition entre l'azotate mercureux et l'iodate de potasse. L'acide chlorhydrique le décompose en calomel, chlore et chlorure d'iode (Lefort) [4], Rammelsberg) [5].

IODATE MERCURIQUE $HgO\,IO^5$. — Poudre blanche insoluble que l'on obtient : soit en précipitant le nitrate mercurique par l'iodate de soude ou l'acide iodique (Millon) [6] ; soit en chauffant le chlorure mercurique avec de l'acide iodique et lavant le produit fixe avec l'alcool et l'eau ; soit en dissolvant l'oxyde mercurique dans l'acide iodique (Rammelsberg) [7].

(1) Roscoë. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXI, p. 346.
(2) Serullas. *Ann. Chim. et Phys.* (2e série), t. XLVI, p. 306.
(3) Rammelsberg. *Ann. de Poggendorff*, t. LV, p. 79.
(4) Lefort. *J. Pharm. et Chim.* (3e série), t. VIII, p. 5.
(5) Rammelsberg. *Ann. de Poggendorff*, t. XLIV, p. 570.
(6) Millon. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XVIII, p. 367.
(7) Rammelsberg. *Ann. de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 134, 368, 499.

Le *periodate mercureux* et le *periodate mercurique* ne sont pas connus avec certitude (Benckiser) (1), Lautsch (2), (Rammelsberg) (3).

Sels formés par les Acides du Soufre

Les sulfites mercureux, de même que les sulfites mercuriques, sont extrêmement instables. Leur existence est probable; mais, par suite de leur instabilité ou de la facilité avec laquelle ils sont attaqués par les agents chimiques, leur composition exacte n'est pas établie avec certitude. Au contraire, les sulfites mercuriques doubles sont doués d'une stabilité et d'une netteté de composition remarquables. Voici ceux dont l'existence est certaine (Péan de Saint-Gilles) (4).

Ces sels doubles prennent naissance par l'action d'un sulfite alcalin soit sur un sel haloïde mercurique ou mercureux, soit sur l'oxyde mercurique. Dans le premier cas il se forme un sulfite double et un sel haloïde double; dans le second, le sel mercureux est dédoublé, il se forme du mercure et un sulfite double; enfin, dans le troisième, l'oxyde mercurique déplace la moitié de l'oxyde alcalin et il se forme de l'alcali libre et un sulfite double. Ces sulfites doubles ne sont pas précipités par l'iodure de potassium et les réactifs ordinaires des sels de mercure. Ils ne sont dédoublés que par l'eau à l'ébullition, par l'acide chlorhydrique (à condition qu'ils ne renferment pas un grand excès de chlorure mercurique) et par l'hydrogène sulfuré qui en précipite du sulfure mercurique.

SULFITE MERCURICO-POTASSIQUE. — $HgO.SO^2.KO,SO^2.HO$.
Aiguilles blanches peu solubles dans l'eau froide, neutres au tournesol.

(1) Benckiser. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XVII, p. 259.
(2) Lautsch. *J. für pr. Chem.*, t. C, p. 65.
(3) Rammelsberg. *Ann. de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 526.
(4) Péan de Saint-Gilles. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XXVI, p. 80.

SULFITES MERCURICO-SODIQUES. — 1° $HgO.SO^2.NaO,SO^2.HO$.

On le prépare en employant un excès de bisulfite de soude. Cristaux tabulaires rhomboëdriques, neutres au tournesol, très solubles dans l'eau.

2° $(HgO.SO^2)^2NaOSO^2.HO$. — On l'obtient en employant un excès de chlorure mercurique et en opérant à chaud; il se dépose par refroidissement de la liqueur que l'on a eu soin de filtrer pour le séparer du calomel qui prend naissance secondairement. L'iodure de potassium en précipite la moitié seulement du mercure qu'il renferme.

SULFITE D'AMMONIAQUE ET CHLORURE MERCURIQUE. — Avec le *sulfite d'ammoniaque* on obtient, dans des conditions de préparation identique, un composé d'addition qui a pour formule $2(AzH^4.O.SO^2)HgCl$. et qui cristallise en paillettes nacrées. L'eau bouillante le dédouble en donnant un dégagement d'acide sulfureux et un dépôt de calomel.

SULFITE MERCURICO-CUPRIQUE. — Le sulfite cuprosocuprique réagit sur le cyanure de mercure en donnant naissance, d'une part, à du cyanure cuivreux; d'autre part, à un sulfite cuivrique et mercurique suivant l'équation :

$$(Cu^2OSO^2.CuOSO^2 5HO)+HgCy=Cu^2Cy+5HO+HgOSO^2.CuOSO^2$$

Ce composé est très soluble dans l'eau; la potasse en précipite l'oxyde de cuivre et il reste en dissolution un sulfite double de potasse et de mercure.

SELS FORMÉS PAR LES ACIDES DE LA SÉRIE THIONIQUE. — Les hyposulfites mercureux et mercuriques ne sont connus qu'à l'état de sels doubles, et encore n'a-t-on donné de formules que pour les deux suivants :

Hyposulfite cuivreux et mercureux $5(Cu^2O.S^2O^2)3(Hg^2O.S^2O^2)$. — C'est un précipité rouge brun que l'on obtient quand on traite soit l'hyposulfite mercurico-potassique par le sulfate de cuivre, les deux sels étant dissous, soit le sulfure de mercure récemment

précipité par une dissolution concentrée de chlorure cuivrique (Rammelsberg)[1].

Hyposulfite mercurico-ammonique $4(AzH^4OS^2O^2)HgOS^2O^22HO$. — Aiguilles prismatiques que l'on prépare en dissolvant de l'oxyde mercurique dans de l'hyposulfite d'ammoniaque et précipitant cette dissolution par l'alcool (Kirchkoff).

Récemment Divers et Shimidzu [2] ont étudié la préparation, les propriétés et la constitution de plusieurs *sulfites* et *oxysulfites mercuriques*, *mercurosiques* et *hypomercurosiques*. Cette étude nous entraînerait trop loin, nous renvoyons au mémoire original.

Les *trithionates*, *tétrathionates*, *pentathionates*, *hyposulfates* mercureux et mercuriques ne sont pas connus, ou du moins leur formule n'a jamais été établie avec certitude, non plus que celle du *trisulfate monothiobasique* décrit par Spring [3].

SULFATE MERCUREUX $Hg^2O.SO^3$. — On chauffe doucement 2 parties de mercure avec 1 partie d'acide sulfurique, jusqu'à ce que la moitié du mélange soit transformée en bouillie saline, et avant que la totalité du mercure n'ait disparu. On sépare le mercure et l'excès d'acide au moyen d'un entonnoir à robinet et on lave le sel avec une petite quantité d'eau froide; au besoin on le redissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant qui l'abandonne en grande partie par le refroidissement. La trituration du sulfate mercurique avec du mercure (Planche), la précipitation de l'azotate mercureux par l'acide sulfurique ou le sulfate de soude nécessitant des lavages, exposent à obtenir des produits souillés de sulfates basiques.

Le sulfate mercureux est une poudre blanche cristalline très peu soluble dans l'eau, décomposable par la chaleur en acide sulfureux en oxygène et en oxydes mercureux et mercurique, par l'eau bouillante en sulfates basiques (Rose, Proust, Donavan, Kane), par l'acide azotique qui le dissout avec formation de sulfate mercurique.

(1) Rammelsberg. *Ann. de Poggendorff*, t. LVI, p. 319.
(2) Divers et Shimidzu. *Journ. of the Chem. Soc.*, t. XLIX, p. 533.
(3) Spring. *Ann. der Chem.*, t. CXCIX, p. 116.

Les sulfates mercureux basiques ou acides sont très probablement des mélanges.

SULFATE MERCURIQUE $HgO.SO^3$. — On chauffe 1 partie de mercure avec 1 partie 1/2 au moins d'acide sulfurique, et on ajoute à la fin quelques gouttes d'acide azotique afin d'être assuré qu'il ne reste pas de sel mercureux. On sépare la bouillie cristalline, on l'essore et on la sèche à basse température.

C'est une poudre blanche cristalline, décomposable par la chaleur comme le sulfate mercureux. L'acide sulfurique le dissout. L'eau bouillante le décompose en acide sulfurique et *turbith minéral* ou sulfate *mercurique tribasique* $(HgO)^3SO^3$.

Le sulfate mercurique se combine avec un grand nombre de corps très différents : Hydracides, sulfates alcalins, chlorure, iodure, sulfure, phosphure de mercure. Voici les combinaisons dont l'existence est certaine :

1° $HgOSO^3.HCl$. — Cristaux volatils, hygrométriques solubles dans l'eau. On les obtient en chauffant légèrement le sulfate mercurique sec et pulvérisé dans un courant d'acide chlorhydrique sec (Ditte) (1) ou en mélangeant à chaud équivalents égaux de chlorure mercurique et d'acide sulfurique concentré.

2° $HgOSO^3.HBr$. — On l'obtient également par l'action de l'acide bromhydrique gazeux sur le sulfate mercurique.

On n'a pas obtenu avec l'acide iodhydrique et le sulfate mercurique de composés correspondant aux deux précédents.

Ces combinaisons ne peuvent pas être préparées par l'action des dissolutions d'hydracides sur le sulfate mercurique ; dans ces conditions, il y aurait formation d'un sel haloïde de mercure.

3° $KO,SO^3.3(HgOSO^3).2HO$. — On ajoute 1 équivalent de sulfate de potasse à 1 équivalent de sulfate mercurique dissous dans l'acide sulfurique chaud. Le sel cristallise par addition d'eau et refroidissement.

4° $2HgS.HgO\ SO^3$. — On traite une dissolution de sulfate mercurique par une quantité d'hydrogène sulfuré insuffisante pour précipiter tout le métal. Précipité blanc insoluble.

(1) Ditte. *Ann. Chim. et Phys.* (5e série), t. XVII, p. 120.

5° $HgI.HgO,SO^3$. — On l'obtient en chauffant l'iodure mercureux avec l'acide sulfurique; il se dégage de l'acide sulfureux et l'iodo-sulfate se dépose par refroidissement (Souville)(1).

6° $PhHg^3.2(3HgO.2SO^3)4HO$.(3). — Précipité jaune obtenu en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une dissolution de sulfate mercurique.

SULFATE MERCURIQUE TRIBASIQUE $(HgO)^3SO^3$, *turbith minéral*. — C'est une poudre jaune cristallisée en rhomboèdres (Lefort) très peu soluble dans l'eau, même bouillante. On l'obtient en traitant par l'eau employée en grand excès le sulfate mercurique neutre. Il fournit comme celui-ci, en présence de l'acide chlorhydrique gazeux, le composé $(Hgo)^3SO^3.3HCl$.

Sels formés par les acides du sélénium et du tellure.

Les *sélénite* et *séléniate*, *tellurite* et *tellurate* de mercure sont peu connus. La plupart sont des sels basiques ou des sels supposés neutres qui n'ont pas été analysés, à part le *sélénite acide de mercure* $HgO.2SeO^2$. (Berzélius).

Sels formés par les acides de l'Azote.

AZOTITE MERCUREUX. $Hg^2O.AzO^3$. — L'azotite mercureux prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'azotate mercureux avec un grand excès de mercure (Mitscherlich) (2), ou lorsqu'on dissout 1 équivalent de mercure dans 1 équivalent d'acide azotique à 1,36 de densité (Lefort). Il est peu soluble dans l'eau; il se décompose à partir de 180°; (Lefort) (3). L'existence de ce sel a été contestée par Gerhardt et par Lang (4).

AZOTITE MERCURIQUE. — Lorsqu'on décompose le chlorure mercurique par l'azotite d'argent, on obtient, par évapora-

(1) Souville. *Journ. Pharm. et Chim.* (2e série), t. XXVI, p. 474.
(2) Mitscherlich. *Ann. de Poggendorff*, t. IX, p. 387.
(3) Lefort *Journ. Pharm. et Chim.* (3e série)., t. VIII, p. 8.
(4) Lang. *J. für. pr. Chem.*, t. LXXXVI, p. 295. — *Bull. Soc. chim.* 1863., p. 77.

tion des liqueurs filtrées, un azotite tribasique qui aurait pour formule $(HgO)^3AzO^3.HO$ (Lang).

Lorsqu'on emploie l'azotite mercurique et l'azotite de potasse, c'est un sel double qui prend naissance; sa composition est exprimée par la formule $KO.(HgO)^2(AzO^3)^3$ (Lang) (1).

AZOTATES MERCUREUX. — La constitution et la formule des azotates mercureux a été pendant longtemps controversée. Mitscherlich (2) en admettait deux : $Ag^2O.AzO^5+2HO$ et $(Hg^2O)^3(AzO^5)^2+3HO$. Lefort (3) en a décrit trois qui sont : $4(Hg^2O.AzO^5)+11HO$, $(Hg^2O)^6(AzO^5)^4+6HO$ et $(Hg^2O)^4(AzO^5)^2+4HO$; ces formules ont été doublées pour éliminer les exposants fractionnaires. Marignac (4) a repris cette question, l'a élucidée, et a déterminé cristallographiquement les composés suivants, qui prennent simultanément naissance lorsqu'on traite l'acide azotique faible par un excès de mercure et que l'on sépare, par cristallisations fractionnées pour ainsi dire, les différents azotates qui prennent simultanément naissance.

1° *Nitrate* $Hg^2O.AzO^5$. — On l'obtient en chauffant très doucement de l'acide azotique étendu de deux à trois fois son volume d'eau avec un excès de mercure; il cristallise par refroidissement; il est incolore et légèrement efflorescent; il dérive d'un prisme rhomboïdal oblique.

2° *Nitrate* $(Hg^2O)^4)AzO^5)^3HO$. — Ce sel se dépose des eaux mères d'où l'on a séparé les cristaux précédents; il est assez difficile à obtenir; il a le même aspect que le nitrate $HgO^2.AzO^5$; il dérive d'un prisme rhomboïdal droit.

3° *Nitrate* $(Hg^2O)^5(AzO^5)^3.2HO$. — On l'obtient en faisant bouillir pendant plusieurs heures avec un excès de mercure les eaux mères qui ont abandonné les deux sels précédents, en ayant soin de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Il cristallise par refroidissement en prismes doublement obliques avec

(1) Lang. *Loco citato.*
(2) Mitscherlich. *Loco citato.*
(3) Lefort. *Loco citato.*
(4) Marignac. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XXVII, p. 315

des développements très variables de ses différents systèmes de faces.

4° *Nitrate* $(Hg^2O)^2AzO^5.HO$. (*Turbith nitreux*). — C'est une poudre jaune citron, insoluble dans l'eau, que l'on obtient en additionnant d'une grande quantité d'eau les dissolutions de l'un quelconque des trois sels précédents et lavant le précipité à l'eau froide. L'eau bouillante le décompose :

On peut voir que, si l'on triple les formules des sels 1 et 4, on obtient la série régulière de composés.

$$(Hg^2O)^3(AzO^5)^3$$
$$(Hg^2O)^4(AzO^5)^3+HO$$
$$(Hg^2O)^5(AzO^5)^3+2HO$$
$$(Hg^2O)^6(AzO^5)^3+3HO$$

Lorsque l'azotate mercureux, dissous dans l'eau acidulée par l'acide azotique, est additionné d'une solution d'azotate de baryte, de strontiane, de plomb, il se forme des précipités que Stædler[1] considère comme des sels doubles et auxquels il a assigné respectivement les formules suivantes :

$$(BaO)^2(Hg^2O)^2(AzO^5)^3$$
$$(SrO)^2(Hg^2O)^2(AzO^5)$$
$$(PbO)^2(Hg^2O)^2(AzO^5)$$

AZOTATES MERCURIQUES. — Ils sont beaucoup mieux connus que les azotates mercureux. On doit leur étude définitive à Kane[2], Rose[3], Millon[4].

1° AZOTATE MERCURIQUE NEUTRE $AzO^5.HgO+\frac{1}{2}HO$. — On le prépare en dissolvant à chaud l'oxyde jaune de mercure ou le mercure métallique, dans l'acide azotique concentré. La dissolution ainsi obtenue est évaporée en consistance sirupeuse et exposée dans une atmosphère desséchante, sous une cloche renfermant de la chaux vive ou de l'acide sulfurique concentré. Il

(1) Stædler. *Ann. de Pharm.*, t. LXXXVII, p. 129.
(2) Kane. *Ann. Phys. et Chim.*, (2e série), t. LXXII, p. 236.
(3) Rose. *Ann. de Poggendorff*, t. XL, p. 75.
(4) Millon. *Ann. Chim. et Phys.*, 3e série), t. XVIII, p. 355.

constitue des cristaux incolores assez volumineux qui tendent à perdre de l'acide azotique par suite d'une exposition prolongée au-dessus de la chaux. D'après Millon, les eaux mères d'où se sont déposés les cristaux offrent toujours une composition identique, et il considère, d'après les rapports constants entre Az et Hg, qu'elles constituent un nitrate liquide à deux équivalents d'eau $HgO.AzO^5.2HO$.

2° AZOTATE MERCURIQUE BIBASIQUE $AzO^5.2HgO.HO$. — On l'obtient en dissolvant à chaud et jusqu'à saturation l'oxyde jaune de mercure, soit dans l'acide azotique à 4 équivalents d'eau étendu de son volume d'eau, soit dans le nitrate de mercure sirupeux d'où s'est déposé le nitrate neutre. Il cristallise en prismes rhombiques, d'après Marignac.

3° AZOTATE MERCURIQUE TRIBASIQUE $AzO^5.(HgO)^3$. — On l'obtient en additionnant d'une très grande quantité d'eau la dissolution des deux sels précédents, effectuée dans l'eau faiblement aiguisée par l'acide azotique. On lave la poudre blanche insoluble à l'aide de l'eau froide. L'eau bouillante le décompose à la longue, en donnant une poudre rougeâtre que Kane [1] a décrite comme un azotate hexamercurique, mais qui, en réalité, est un mélange d'oxyde mercurique et d'azotate basique non décomposé.

AZOTATE MERCUROSO-MERCURIQUE. — C'est une poudre jaune que Gerhardt a obtenue en fondant de l'azotate mercurique neutre, et Brooks [2] en faisant bouillir 3 parties d'acide azotique étendu ($D = 1,2$) avec 2 parties de mercure. On lui a donné pour formule $(Hg^2O)^2(HgO)^4(AzO^5)^6$.

L'azotate mercurique forme plusieurs composés doubles que voici :

Azotate de mercure et d'argent $AzO^5HgO + AzO^5AgO$. — Prismes solubles dans l'eau, obtenus par évaporation du mélange des deux sels dissous (Berzélius).

Azotate mercurique et sulfure de mercure $AzO^5AgO + 2HgS$.

(1) Kane. *Loco citato.*
(2) Brooks. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 63.

— C'est le précipité blanc qui prend naissance lorsque l'hydrogène sulfuré commence à passer dans une dissolution d'azotate mercurique, ce dernier sel étant en excès par rapport à la quantité d'hydrogène sulfuré. On lave à l'eau froide et on sèche dans le vide (Barfœld) (1).

Azotate mercurique et iodure d'argent $AzO^5HgO + 2AgI + HO$. — On dissout à l'ébullition de l'iodure d'argent dans l'azote mercurique. Par refroidissement il se dépose de fines aiguilles blanches décomposables par l'eau (Preuss).

Azotate mercurique et iodure de mercure. — On a décrit, comme des combinaisons d'iodure mercurique et d'azote mercurique, des corps qui ont des formules fort éloignées comme rapports d'équivalents et comme constitution; la dissemblance dans les points de départ mériterait que leur constitution fût vérifiée (Liebig), (Souville) (2), (Preuss) (3).

Azotate mercurique et hydrogène phosphoré. — Lorsqu'on fait passer un courant de phosphore d'hydrogène gazeux dans une solution étendue et acide de nitrate mercurique, il se forme un précipité jaune auquel on a donné pour formule $3[AzO^5(HgO)^2] + PhHg^3$.

Azotate de mercure et urée. — (Voir *Oxyde de mercure et nitrate d'urée.*)

Sels formés par les Acides du Phosphore.

PHOSPHATE MERCUREUX $(Hg^2O)^2PhO^5$. — Précipité blanc très instable, formé par double décomposition entre l'azotate mercureux et le phosphate de soude. Il se transforme très facilement en pyrophosphate mercurique $(HgO)^2PhO^5$. Récemment précipité, il se dissout dans le pyrophosphate de soude pour former sans doute un sel double ; d'ailleurs sa formule brute est

(1) Barfœld. *J. für. pr. Chem.*, t. XCIII, p. 230.
(2) Souville. *Journ. Pharm. et Chim.* (2e série), t. XXVI, p. 474.
(3) Preuss. *Ann. de Pharm.*, t. XXIX, p. 326.

celle d'un pyrophosphate, bien que l'existence d'un pyrophosphate mercureux ne soit pas établie avec certitude.

PHOSPHATE MERCURIQUE $(HgO)^2PhO^5$. — Lorsqu'on traite l'azotate mercurique par du phosphate de soude, on obtient un précipité blanc qui offre la composition d'un pyrophosphate mercurique. Ses propriétés sont peu nettettement connues.

PHOSPHATE MERCUROSO-MERCURIQUE (Hg^2O) (HgO) (HO) PhO^5. — L'azotate mercuroso-mercurique de Brooks précipite également par addition de phosphate de soude, en donnant une combinaison qui a la constitution d'un orthophosphate.

Citons encore comme complément à ces sels : les sulfohypophosphites, les sulfophosphites et les sulfophosphates mercuriques suivants .

1° SULFOHYPOPHOSPHITE HgS.PhS. — On chauffe du sulfure de mercure finement pulvérisé avec un excès de protosulfure de phosphore. On chasse ensuite l'excès du dernier corps, en chauffant le mélange dans un courant d'hydrogène. C'est une matière rouge assez instable (Berzélius).

2° SULFOHYPOPHOSPHITE $(HgS)^2PhS$. — Le sulfophosphite de mercure se dédouble sous l'action de la chaleur en sulfophosphate mercurique qui se sublime le premier, et en sulfohypophosphite mercurique qui se sublime à une température plus élevée (Berzélius).

1° SULFOPHOSPHITE $(HgS)^2PhS^3$. — En chauffant pendant plusieurs heures à 440°, l'hyposulfophosphite HgS.PhS, celui-ci se décompose en laissant un résidu blanc jaunâtre ayant la composition sus-indiquée (Berzélius).

2° SULFOPHOSPHITE $(HgS)^3PhS^3$. — On l'obtient en faisant réagir le trichlorure ou le prentachlorure de phosphore sur le cinabre : en chauffant le mélange on sublime le sulfophosphite $(HgS)^3PhS^3$ sous forme de croûtes cristallines rougeâtres (Baudrimont)[1].

(1) Baudrimont, *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1864.*

SULFOPHOSPHATE $(HgS)^2PhS^5$. — Il prend naissance, comme on l'a vu plus haut, par l'action de la chaleur sur le sulfo-hypophosphite HgS.PhS ; il se sublime à une température supérieure à 440°, sous forme d'aiguilles transparentes d'un jaune pâle (Berzélius).

Sels formés par les Acides de l'Arsenic.

Lorsqu'on traite l'azotate mercureux ou l'azotate mercurique par l'acide arsénieux ou l'arsénite de potasse, on obtient des précipités blancs fort peu stables que Berzélius considère comme les arsénites mercureux et mercurique. Ils sont peu connus ; les sulfoarsénites le sont mieux.

Le *sulfoarsénite mercureux* $(Hg^2S)^2AsS^3$ s'obtient par double décomposition entre l'azotate mercureux et le sulfoarsénite de sodium. C'est un précipité noir, fort instable (Berzélius).

Le *sulfoarsénite mercurique* $HgS.AsS^3$ s'obtient en traitant le chlorure mercurique par le sulfoarsénite de sodium : c'est un corps rouge orangé (Berzélius).

Un autre *sulfoarsénite mercurique* $(HgS)^2AsS^3$ prend naissance lorsqu'on chauffe avec précaution le sulfoarsénite mercureux (Berzélius).

ARSÉNIATES MERCUREUX. — On en connaît deux. Celui que l'on obtient en précipitant le nitrate mercureux par l'acide arsénique a pour formule $(Hg^2O)^2AsO^52HO$; c'est une poudre blanche qui devient rouge en séchant. Celui que l'on prépare en faisant bouillir l'oxyde mercurique avec un excès d'acide arsénique est une poudre blanche qui a pour formule $Hg^2O.AsO^5$. Tous deux se transforment, sous l'action de la chaleur rouge, en mercure et arséniate mercurique; sous celle de l'acide azotique bouillant, en arséniate mercurique.

Le *sulfoarséniate mercureux* $(Hg^2S)^2AsS^5$ est un précipité noir obtenu par double décomposition entre l'azotate mercureux et le sulfoarséniate de sodium (Berzélius).

Lorsque l'on dissout l'arséniate mercureux $(Hg^2O)^2AsO^5,2HO$ dans l'acide arsénique ou l'acide nitrique étendu, puis que l'on

neutralise la liqueur par de l'ammoniaque, on obtient de petites aiguilles cristallines blanches qui offrent la composition d'une combinaison de *nitrate mercureux et d'arséniate mercureux* $(Hg^2O)AzO^5 + (Hg^2O)^2AsO^5$.

Lorsqu'on traite l'arséniate de soude par le bichlorure de mercure, ou l'acide arsénique par l'azotate mercurique, il se forme un précipité jaune soluble dans un excès d'acide arsénique : c'est peut-être un arséniate mercurique; sa formule n'a pas été établie.

Le sulfo-arséniate de soude renfermant un excès d'alcali donne dans les sels mercuriques un précipité jaune susceptible d'être sublimé sans décomposition. Berzélius lui attribue la composition d'un *sulfo-arséniate mercurique* $(HgS)^2AsS^5$.

Sels formés par les Acides du Carbone et du Silicium.

CARBONATE MERCUREUX Hg^2O, CO^2. — On l'obtient en versant petit à petit du nitrate mercureux dans une dissolution de bicarbonate de potasse. Après avoir recueilli le précipité, on le fait digérer pendant quelque temps avec une dissolution de bicarbonate de potasse, on le lave et on le dessèche dans le vide sec à la température ordinaire (Lefort) (1), (Setterberg) (2). Ce sel est extrêmement instable; l'eau chaude le décompose immédiatement en acide carbonique, oxyde mercureux et mercure métallique. Dans cette préparation on ne peut pas remplacer le bicarbonate par un carbonate neutre, ni verser le sel alcalin dans le sel mercurique, car on obtiendrait des sels basiques.

CARBONATE MERCURIQUE. — L'orthocarbonate mercurique n'est pas connu. On n'a préparé que des carbonates basiques. On les obtient en versant lentement du nitrate mercurique dans un excès de carbonate alcalin. Si l'on emploie un bicarbonate, le précipité obtenu est tribasique; il a pour formule $(HgO)^3CO^2$; si

(1) Lefort. *Journ. Pharm. et Chim.* (3e série), t. VIII, p. 5.
(2) Setterberg. *Ann. de Poggendorff*, t.

l'on emploie un carbonate neutre, il est tétrabasique et a pour formule $(HgO)^4CO^2$. Ces corps sont des précipités bruns fort instables (Millon) [1], (Berzélius).

Le SULFOCARBONATE MERCURIQUE, les BORATES MERCUREUX et MERCURIQUE, les SILICATES et HYDROFLUOSILICATES MERCUREUX et MERCURIQUES sont des précipités dont la composition et les propriétés ne sont pas connues avec certitude.

Sels de Mercure formés par les Acides organiques.

On n'a décrit qu'un fort petit nombre de sels de mercure jusqu'à présent formés par les acides organiques; nous ne citerons ici que ceux dont la formule est à peu près certaine.

FORMIATES DE MERCURE. — L'oxyde mercurique jaune se dissout à froid dans l'acide formique concentré, mais cette dissolution se décompose rapidement en formiate mercureux $C^2Hg^2O^4$, en acide formique et acide carbonique. Le formiate mercureux lui-même est un corps extrêmement instable, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

ACÉTATES DE MERCURE [2]. 1° *Acétate mercureux* $C^4H^3(Hg^2)O^4$. — On l'obtient par double décomposition entre l'acétate de soude et le nitrate mercureux. Paillettes nacrées solubles dans 333 parties d'eau froide, insolubles dans l'alcool. L'eau bouillante le décompose en mercure métallique et acétate mercurique. Il forme avec le pyrophosphate de soude une combinaison cristallisée qui sert à préparer l'iodure mercureux (Lefort).

2° *Acétate mercurique* $C^4H^3HgO^4$. — On dissout l'oxyde mercurique dans l'acide acétique. Cristaux nacrés et brillants solubles dans 4 parties à 10°. L'eau bouillante le décompose avec formation d'un sel basique et d'un sel acide (Berthelot) [3].

(1) Millon, *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XVIII, p. 368.
(2) Garot. *Journ. Pharm. et Chim.* (2e série), t. XII, p. 453.
(3) Berthelot. *Ann. Chim. et Phys.* (5e série), t. XXIX, p. 351.

En traitant l'acétate mercurique par une quantité d'hydrogène sulfuré insuffisante pour précipiter tout le métal, ou bien en faisant digérer avec l'acétate mercurique le sulfure noir de mercure récemment précipité, on obtient une liqueur d'où cristallise par évaporation un *acéto-sulfure mercurique* $C^4H^3HgO^4HgS$ bien cristallisé (Palm) (1).

OXALATES DE MERCURE. — En traitant un sel mercureux par l'acide oxalique, on obtient un précipité blanc qui, séché à 100°, aurait pour formule $C^4(Hg^2)^2O^8 + 2HO$ (Harff).

On obtient *l'oxalate mercurique* $C^4(Hg^2)O^8$, d'après Souchay et Lensseun, en précipitant une dissolution de nitrate mercurique par un excès d'acide oxalique. On l'obtient encore en faisant digérer l'oxyde mercurique jaune avec l'acide oxalique (Berthelot). Chauffé à 163°, il se décompose en donnant de l'oxalate mercureux ; chauffé plus haut, il détone.

L'oxalate mercurique forme, avec l'oxalate de potasse, un oxalate double fort peu stable : $C^4Hg^2O^8, C^4K^2O^8, 2H^2O^2$.

L'action réductrice que l'acide oxalique exerce sur les sels de mercure fait que l'on connaît peu les oxalates de mercure.

LACTATES DE MERCURE. 1° *Lactate mercureux* $C^6H^5(Hg^2)O^6 + H^2O^2$. — Cristaux rouges obtenus en traitant une solution saturée de nitrate mercureux par une dissolution chaude de lactate de soude.

2° *Lactate mercurique* $C^6H^5HgO^6 + HgO$. — On fait dissoudre à saturation l'oxyde mercurique dans l'acide lactique étendu. On filtre et on évapore la dissolution. Prismes brillants solubles dans l'eau.

TARTRATES DE MERCURE. — L'acide tartrique et les tartrates neutres donnent, dans les sels mercureux et dans les sels mercuriques, des précipités blancs insolubles dans l'eau et dans l'alcool, décomposables par les acides qui les dissolvent, par les alcalis qui mettent en liberté du mercure, par la chaleur et par la lumière.

Leurs formules ne sont pas connues exactement, étant donnée

(1) Palm. *Jahresbericht der Chem.*, 1862, p. 220.

la propriété de l'acide tartrique et des tartrates de masquer la plupart des propriétés du mercure (Harff) [1], (Burckhardt) [2], (Rose) [3], (Carbonell et Bravo) [4].

Un certain nombre d'acides organiques ou leurs sels (*succinates, citrates, phénates, salicylates*) précipitent les dissolutions mercureuses ou mercuriques, mais la constitution de ces précipités n'est pas assez certainement connue pour que l'on puisse les décrire comme des espèces chimiques.

CYANURE MERCURIQUE HgC^2Az. — On ne connaît pas le cyanure mercureux. Le cyanure mercurique est, au contraire, un produit bien défini et particulièrement intéressant par ses réactions spéciales.

On le prépare : 1° En dissolvant l'oxyde mercurique dans l'acide cyanhydrique ; il faut employer un excès d'acide cyanhydrique, sans quoi, si l'on dissolvait de l'oxyde mercurique jusqu'à saturation, on obtiendrait une cristallisation de petites aiguilles d'oxydocyanure mercurique peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froids, assez solubles dans l'eau chaude, auxquelles Johnston [5] et Schlieper (2) donnent la formule $HgO.HgC^2Az$.

2° On fait bouillir pendant un quart d'heure 1 partie de ferrocyanure de potassium avec 2 parties de sulfate mercurique et 8 parties d'eau :

$$2\,(FeK^2Cy^3) + 7HgO.SO^3 = 6HgCy + 4KO.SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3 + Hg$$

on filtre et on concentre par évaporation (Liebig et Desfosses) [7].

3° On fait bouillir 3 parties d'oxyde mercurique, 4 parties de bleu de Prusse et 40 parties d'eau distillée, jusqu'à ce que la poudre ait pris une coloration brune ; on filtre et on concentre (Scheele) :

$$9HgO + Fe^7Cy^9 = 9HgCy + 2Fe^2O^3 + 3FeO.$$

Le cyanure mercurique cristallise en prismes à base carrée, incolores, tantôt opaques, tantôt transparents. Il est anhydre ; il

(1) Harff. *Arch. de Brandes* (2), t. V, p. 264 et 269.
(2) Burckhardt. *Arch. de Brandes*, t. XI, p. 257.
(3) Rose. *Ann. de Poggendorff*, t. LIII, p. 127.
(4) Carbonell et Bravo. *Journ. de Chim. méd.*, t. VII, p. 161.
(5) Johnston. *Philosoph. Transact.*, 1839, p. 113.
(6) Schlieper. *Ann. der Chem. und. Pharm.*, t. LIX, p. 10.
(7) Liebig et Desfosses. *Journ. de Chim. méd.* (1re série), t. VI, p. 261 et 273.

est inaltérable à l'air. Il est soluble dans 8 parties d'eau froide, insoluble dans l'alcool. C'est un poison extrêmement violent Le cyanure de mercure bien sec, chauffé à 400°-450°, se décompose en cyanogène, mercure et paracyanogène; lorsqu'il est humide, il donne du mercure, de l'acide cyanhydrique, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

Le chlore, le brome, l'iode le décomposent en donnant naissance à du chlorure, du bromure, de l'iodure de cyanogène (Bouis) [1], (Stenhouse) [2], (Serullas) [3], (Davy et Porrett).

L'hydrogène naissant (fer et acide sulfurique) le transforment en acide cyanhydrique, sulfate de fer et mercure métallique. L'hydrogène sulfuré donne du sulfure de mercure et de l'acide cyanhydrique. Chauffé avec une dissolution d'un sulfure alcalin, il donne du sulfure de mercure et un sulfocyanate alcalin. Il est facilement dédoublé en ses deux composants par les hydracides. Le cyanure de mercure ne donne pas les réactions habituelles des sels de mercure; ainsi, il n'est pas décomposé par les bases solubles; au contraire, l'oxyde mercurique décompose le cyanure de potassium en produisant du cyanure de mercure et de la potasse. Sa recherche nécessite donc des précautions spéciales. (Voir recherche toxicologique.)

Le cyanure de mercure dissous dans l'alcool et traité par un courant de chlore donne de l'acide chloroamidocrotonique (Cloez) [4].

Le cyanure de mercure se combine avec l'oxyde de mercure pour donner un oxydocyanure HgO. Hg, avec les chlorures, les iodures, les azotates, quelques chromates, acétates, formiates alcalins ou métalliques pour former des sels doubles; avec les cyanures pour former des composés que Geuther à considérés comme de véritables cyanomercurates, et enfin avec un grand nombre de sulfocyanates (Bœckmann, Clèves) [5].

L'étude de tous ces nombreux composés, en nous faisant sortir du cadre de cet ouvrage, nous entraînerait beaucoup trop loin.

(1) Bouis. *Ann. Chim et Phys.* (3e série), t. XX, p. 446.
(2) Stenhouse. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIII, p. 92.
(3) Serullas. *Ann. Chim. et Phys.* (2e série), t. XXXI, p. 100 et XXXV, p. 293.
(4) Cloez. *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 609.
(5) Clèves. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 71.

SULFOCYANATES DE MERCURE. *Sulfocyanate mercureux* Hg^2,C^2AzS^2. — On l'obtient en précipitant l'azotate mercureux en solution étendue et aussi neutre que possible, par une quantité de sulfocyanate de potassium insuffisante pour précipiter tout le métal (Claus, Philipp) (1), soit en faisant réagir le sulfocyanate mercurique sur l'azotate mercureux :

$$Hg.C^2AzS^2 + Hg^2O.AzO^5 = Hg^2.C^2AzS^2 + HgO.AzO^5 \text{ (Philipp).}$$

Sulfocyanate mercurique $Hg.C^2AzS^2$ — On le prépare soit en dissolvant d'oxyde mercurique dans l'acide sulfocyanique (Berzélius), soit en mélangeant des dissolutions de chlorure mercurique et de sulfocyanate de potassium (Claus). Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, d'où il cristallise en lamelles nacrées. Il se décompose à la lumière en donnant du sulfocyanate mercureux. Soumis à l'action de la chaleur, il se boursoufle énormément; les formes bizarres qu'il affecte ainsi l'ont fait utiliser en pyrotechnie pour la fabrication des *serpents de Pharaon* : il se dégage dans cette réaction de l'azote, de sulfure de carbone et surtout du cyanogène et de la vapeur de mercure qui rendent ce genre d'amusement dangereux. (Pour la toxicité de ce sel, voir : *Questions médico-légales*.)

Traité par l'ammoniaque, ce sel donne naissance à des composés insolubles dont quelques-uns détonent à 180°. Ces sels, qui ont été pris par Claus et par Fleischer (2), pour des sulfocyanates basiques, sont en réalité des composés ammoniés (Philipp).

Le sulfocyanate mercurique forme, par union directe avec un très grand nombre de sulfocyanates, des sels doubles dont la formule générale est $Hg.C^2AzS^2 + M.C^2AzS^2 + nHO$, et qui ont été étudiés par Nordstrœm (3).

FULMINATE DE MERCURE (*mercure fulminant*) $C^2(AzO^4)Hg^2C^2Az$. — Ce sel est très important à cause de ses propriétés explosives et de ses effets brisants. Pour le préparer on ajoute 11 parties d'alcool à 85°C à une dissolution refroidie de

(1) Philipp. *Bull. Soc. chim.* t. VIII, p. 176.
(2) Fleischer. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXIX, p. 225.
(3) Nordstrœm. *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 315.

1 partie de mercure dans 12 parties d'acide nitrique ordinaire, on chauffe le mélange au bain-marie, et dès qu'il commence à entrer en ébullition, on le refroidit; le dépôt formé par le refroidissement est lavé à l'eau froide et repris par l'eau bouillante (Howard) [1], (Beckmann) [2].

D'après Lobry de Bruyn [3], le principal écueil dans la préparation du fulminate de mercure consiste dans la formation de vapeurs nitreuses qui rendent la réaction explosive. On peut les détruire à mesure qu'elles prennent naissance en introduisant dans le mélange un peu d'urée ou de nitrate d'urée; ces corps jouent ici le même rôle que dans la préparation de l'éther nitrique.

Le fulminate de mercure est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il cristallise en fines aiguilles blanches. Lorsqu'il est sec, il détone par le frottement et par la chaleur (180° environ), aussi ne doit-on le manier que lorsqu'il est humide. Les agents chimiques : acides, alcalis, sulfures, etc., le dédoublent en donnant naissance à divers produits de destruction de l'acide fulminique, produits sur lesquels nous n'avons pas à insister ici. (Pour l'action nocive de ses produits de destruction, voir : *Empoisonnement mercuriel chronique.*)

Radicaux organo-métalliques dérivés du Mercure

Aux deux séries de sels du mercure, sels mercureux et sels mercuriques, correspondent deux séries de radicaux organo-métalliques.

Au chlorure mercureux Hg^2Cl correspondent des dérivés ayant pour formule générale $Hg^2(M)$, M désignant un radical alcoolique C^2H^3, C^4H^5, C^6H^7. Ces composés sont de véritables radicaux, car non seulement ils sont susceptibles, en tant que composés incomplets, de donner des composés d'addition ; mais même ils n'ont pas été isolés à l'état de liberté. On ne les connaît que sous

(1) Howard. *Philosoph. Transact.*, 1800, p. 204 et 233. — *Ann. Chim. et Phys* (1re série), t. XXXVIII, p. 324.
(2) Beckmann. *D. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 993.
(3) Lobry de Bruyn. *D. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 1370.

forme d'oxydes, chlorures, bromures, iodures, sels de mercuroso-méthyle, mercuroso-éthyle et mercuroso-propyle.

Au chlorure mercurique HgCl ou Hg^2Cl^2, correspond une autre série de radicaux ayant pour formule générale $Hg^2(M)^2$, M ayant la même signification que ci-dessus. Ces composés sont saturés, et de fait ils sont connus à l'état de liberté. Nous ne décrirons que ceux-ci en signalant rapidement leurs modes de formation et leurs propriétés à cause des empoisonnements qui ont été causés par leur maniement.

MERCURE-MÉTHYLE $Hg^2(C^2H^3)^2$. (*Mercure diméthyle*). — On le prépare :

1° Lorsqu'on traite l'iodure de mercuroso-méthyle par le zinc méthyle : $Hg^2I.(C^2H^3)+Zn^2(C^2H^3)^2=2ZnI+2[Hg^2(C^2H^3)^2]$.

La réaction et la distillation doivent s'effectuer dans un courant d'acide carbonique ;

2° En traitant l'éther méthyliodhydrique (additionné de 10 % d'éther acétique) par l'amalgame de sodium (à 2 % de sodium). Il faut avoir soin de refroidir pour modérer la réaction. On sépare le produit par affusion d'eau, on le distille au bain d'huile, on le lave à la potasse, on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie ;

3° En traitant le chlorure mercurique par un excès de zinc méthyle : $2HgCl+(C^2H^3Zn)^2=2ZnCl+Hg^2(C^2H^3)^2$.

C'est un liquide incolore, d'odeur persistante et très désagréable. Il est extrêmement vénéneux. Sa densité est de 3,069. Il bout à 95°-96°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il s'oxyde lentement à l'air ; si on l'enflamme il brûle avec une flamme éclairante en donnant des vapeurs mercurielles extrêmement ténues et très dangereuses à respirer.

Il est décomposé par les acides. (Buckton) (1).

MERCURE-ÉTHYLE $Hg^2(C^4H^5)^2$. — Il prend naissance : 1° dans l'action du zinc-éthyle sur le chlorure mercurique ou le chlorure mercureux ; la réaction est énergique, il faut refroidir. On le sépare par distillation (Buckton).

(1). Buckton. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVIII, p. 103, t. CIX, p. 218 et 222 et t. CXII, p. 220.

2° Par action du zinc-éthyle dissous dans l'éther sur l'iodure de mercureso-éthyle. On le prépare en faisant réagir, sur l'éther éthyliodhydrique additionné d'éther acétique, un amalgame de sodium (à 2 % de sodium). On opère comme pour le zinc méthyle. (Chapmann) (1), (Franckland et Duppa) (2).

C'est un liquide incolore, presque inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa densité est de 2,444; il bout à 159°. Il se décompose à 205° avec explosion; il s'enflamme au contact du chlore. Il est décomposé par les acides avec formation d'hydrure d'éthylène par les métaux avec formation d'autres radicaux provenant de la substitution de ces métaux au mercure.

Il possède les propriétés vénéneuses du mercure-méthyle.

On prépare comme le mercure-méthyle et le mercure-éthyle les composés suivants :

MERCURE-PROPYLE $Hg^2(C^6H^7)^2$. — Liquide incolore, très odorant lorsqu'on le chauffe. Densité à 16° = 2,124. Point d'ébullition : 189°-191° (Cahours) (3).

MERCURE-ISOBUTYLE $Hg^2(C^8H^9)^2$. — Densité à 15° = 1,835. Point d'ébullition : 205—207° (Cahours).

MERCURE-ISOAMYLE $Hg^2(C^{10}H^{11})^2$. — Densité à 0° = 1,666. Il bout en se décomposant, mais il est facilement entraîné par la vapeur d'eau. (Franckland et Duppa) (4).

MERCURE-OCTYLE $Hg^2(C^{16}H^{17})^2$. — Liquide non volatil, dédoublable à 200° en mercure et dioctyle. Densité à 17° = 1,342 (Eichler) (5).

Tous ces composés sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, et très vénéneux.

Citons encore les deux composés suivants, appartenant à la série aromatique :

(1) Chapmann. *J. of the Chem. Society* 1866, p. 150.
(2) Franckland et Duppa. *Ann. der Chem. and. Pharm.*, t. CXXX, p. 105, 109 et 110.
(3) Cahours. *C. R. Acad. des Sciences*, t. LXXXVI, p. 233 et 338. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 301 et t. XX, p. 190.
(4) Franckland et Duppa. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXX. p. 109.
(5) Eichler. *D. Chem. Gesell.*, t. XII, p. 1880.

MERCURE-PHÉNYLE $Hg^2(C^{12}H^5)^2$. — Prismes rhombiques, incolores, fusibles à 120°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant, très solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. On prépare ce corps en chauffant vers 140°, au réfrigérant ascendant une dissolution de monobromobenzol dans la benzine avec de l'amalgame de sodium. La présence de l'éther acétique facilite la réaction (Dreher et Otto) (1) (Otto) (2).

MERCURE-NAPHTYLE $Hg^2(C^{20}H^7)^2$. — Prismes rhombiques incolores, fusibles à 243°. Il possède les mêmes propriétés de solubilité que le mercure-phényle. On le prépare d'une façon analogue, en remplaçant le monobromophénol par la monobromonaphtaline (Otto). (Otto et Mœries) (3).

Composés ammoniés du Mercure.

Les composés du mercure possèdent une tendance particulière à s'unir à l'ammoniaque, en formant des composés remarquables par leurs propriétés qui sont tout différentes de celles des autres composés du mercure. Leur constitution très complexe a été envisagée à plusieurs points de vue. Kane et Millon les considéraient comme formés par l'union de l'oxyde mercurique HgO avec l'amidure de mercure AzH^2Hg ou ammoniaque mercurée, considérée elle-même comme résultant de l'union du mercure avec le radical amidogène. C'est ainsi que l'hydrate de tétramercurammonium que nous écrivons :

$$AzHg^4.O + 2HO.$$

était exprimé par ces auteurs au moyen de la formule :

$$(HgO)^3,AzH^2Hg$$

Il est plus simple et plus conforme à l'ensemble des théories modernes de les envisager, ainsi que l'a fait Hofmann, comme

(1) Dreher et Otto. *Zeit. für Chem.*, t. IV, p. 685 et t. VI, p. 9.
(2) Otto. *J. für pr. Chem.*, t. I, p. 144 et 179, et t. VI, p. 23.
(3) Otto et Mœries. *Zeit. für Chem.*, t. IV, p. 162.

des dérivés de l'hydrate d'oxyde d'ammonium, dérivés dans lesquels 1, 2, 3, 4 équivalents de mercure remplacent 1, 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène. L'hydrate d'oxyde de tétramercurammonium $AzHg^4O.HO$ sera comparable à l'hydrate d'oxyde d'ammonium $AzH^4O.HO$, et aux hydrates d'ammoniaques composées quartenaires :

$\left.\begin{matrix}Hg\\Hg\\Hg\\Hg\end{matrix}\right\} Az.O.HO$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} Az.O.HO$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\} Az.O.HO$
Hydrate d'oxyde du tétramercur ammonium	Hydrate d'oxyde d'ammonium.	Hydrate d'oxyde de tétraméthylammonium.

Le termes intermédiaires seront comparables aux amines tri, bi, et monosubstituées :

$AzHg^3H.Cl$ sera comparable au chlorhydrate de triméthylamine $Az(C^2H^3)^3H.Cl$
$AzHg^2H^2.Cl$ — — — diméthylamine $Az(C^2H^3)^2H^2.Cl$
$AzHgH^3.Cl$ — — — monométhylamine $Az(C^2H^3)H^3.Cl$

Les sels mercuriels forment aussi avec l'ammoniaque des dérivés d'addition, tels que le chlorure, le bromure, l'iodure de mercure ammoniacaux : $2HgCl.\ AzH^3$

$$2HgBr.AzH^3$$
$$2HgI.\ AzH^3$$

Leur étude pourrait être faite à la suite des chlorure, bromure, iodure mercuriques ; mais, à cause de leurs propriétés tout spéciales, il est plus logique de les étudier en même temps par les composés ammoniés.

Nous diviserons donc cette étude en deux parties :

1°. *Composés d'addition.*

2°. *Composés de substitution.*

et nous subdiviserons cette deuxième partie en quatre groupes :

1° *Composés substitués contenant le groupement* $AzHg^4$
2° — — — $AzHg^3H$
3° — — — $AzHg^2H^2$
4° — — — $AzHgH^3$

I. — Produits d'addition.

Ces composés prennent naissance dans l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure, le bromure et l'iodure mercuriques à basse température.

CHLORURE MERCURIQUE AMMONIACAL $2HgCl.AzH^3$. — On le prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur le chlorure mercurique légèrement chauffé. Il prend encore naissance lorsqu'on chauffe ensemble un mélange d'oxyde de mercure et de chlorhydrate d'ammoniaque.

C'est un corps blanc cristallin, que l'eau décompose en chlorure double de mercure et d'ammonium et en chlorure de dimercurammonium (Kane).

Le chlorure mercureux sec n'absorbe le gaz ammoniac qu'en présence de l'eau, en donnant lieu à une réaction très complexe et fort peu connue.

BROMURE MERCURIQUE AMMONIACAL $2HgBr.AzH^3$. On l'obtient comme le chlorure correspondant (Rammelsberg).

IODURE MERCURIQUE AMMONIACAL $2HgI.AzH^3$. — On le prépare en traitant l'iodure mercurique par l'ammoniaque. La liqueur séparée d'un précipité brun, l'abandonne par évaporation (Caillot et Courriol). Par l'action prolongée d'un excès d'ammoniaque on obtiendrait le composé substitué $AzHgH^2I$. On peut remplacer l'iodure mercurique par l'iodure double de mercure et de potassium (Nessler).

II. — Produits de substitution.

1° DÉRIVÉS DU GROUPE $AzHg^4$.

COMPOSÉS DU TÉTRAMERCURAMMONIUM.

Ces composés dérivent de l'oxyde $AzHg^4O$, ou oxyde ammoniomercurique, ou base de Millon. Ils prennent naissance dans l'action de l'ammoniaque en excès sur l'oxyde mercurique ou ses sels.

OXYDE DE TÉTRAMERCURAMMONIUM $AzHg^4O$. (*Oxyde ammoniaco-mercurique. Base de Millon*). — Un hydrate de cet oxyde a été découvert par Thénard et Fourcroy. L'hydrate à 3 équivalents d'eau a été préparé pour la première fois d'une façon rationnelle par Millon. L'oxyde anhydre a été étudié par Weyl.

Préparation. — On commence par préparer l'hydrate $AzHg^4O,3HO$, ou base hydratée de Millon. Pour cela on fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur de l'oxyde jaune de mercure jusqu'à ce que celui-ci n'augmente plus de poids. On peut aussi lui faire absorber le gaz ammoniac sous pression de la façon suivante : on enferme l'oxyde mercurique dans une des branches d'un tube de Faraday, l'autre renfermant du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac; en chauffant cette seconde branche et en refroidissant la première, l'oxyde mercurique absorbe le gaz ammoniac, ce qui revient à le traiter par l'ammoniaque liquide comme le faisaient Fourcroy et Thénard. Enfin on l'obtient en agitant l'oxyde jaune de mercure avec une solution alcoolique de gaz ammoniac.

Propriétés. — La combinaison ainsi obtenue est blanc jaunâtre, elle a pour formule, d'après Millon (1) : $AzHg^4O,H^2O^2,3HO$; d'après Weyl : $AzHg^4O,3HO$. Chauffée dans un courant de gaz ammoniac sec à 80° elle perd 2HO et devient $AzHg^4O.HO$, composé couleur brun clair; à 100° elle perd son dernier équivalent d'eau et donne la base anhydre $AzHg^4O$ (Weyl.) On obtient un hydrate de cette base $AzHg^4O.2HO$ lorsqu'on traite par l'eau bouillante le chloramidure de mercure; celui-ci se dédouble en donnant l'hydrate dont il est question, qui est insoluble dans l'eau, et en chlorhydrate d'ammoniaque soluble. Millon a décrit d'autres hydrates obtenus en desséchant la base hydratée dans le vide, mais celle-ci, à l'état hydraté, n'étant stable qu'en présence de l'ammoniaque, il est probable qu'il a décrit des produits de décomposition. La base hydratée, traitée par les acides, donne les sels correspondants, ce que ne peut faire directement la base anhydre. La base hydratée se comporte comme l'hydrate de potasse : elle attire avec énergie l'acide carbonique de l'air; elle chasse l'ammoniaque de ses combinaisons ; elle décompose aussi les sels de tétréthylammonium. Traitée par l'iodure d'éthyle, elle fournit l'iodomercurate de tétréthylammonium $(C^4H^5)^4AzI+3HgI$, fusible à 153°-154° (Gerreshein); avec le bromure d'éthyle, elle donne le bromomercurate $(C^4H^5)^4AzBr+3HgBr$, fusible à 147°-150° (Gerreshein). Toutefois, la potasse la déplace de ses dissolutions

(1) Millon écrivait cette formule : $3HgO+AzH^2Hg+HO+2HO$.

salines en raison de son insolubilité dans l'eau. La base hydratée et la base anhydre détonent par la chaleur ou par le choc. L'ébullition avec la potasse même concentrée ne les décompose que très difficilement.

SELS DE TÉTRAMERCURAMMONIUM. — Le *chlorure* $AzHg^4Cl$, le *bromure* $AzHg^4Br$, l'*iodure* $AzHg^4I$, le *cyanure* $AzHg^4Cy$ de *tétramercurammonium* prennent naissance lorsqu'on traite par le gaz ammoniac sous pression, ou par l'ammoniaque liquéfiée, l'oxychlorure, l'oxybromure, l'oxyiodure, l'oxycyanure mercuriques. Le bromure et l'iodure sont fort peu stables; le cyanure détone avec une grande violence; le chlorure est le plus stable, car on peut le préparer à la pression ordinaire en chauffant l'oxychlorure mercurique $HgCl.3HgO$ à 150°. Ces corps sont décomposés par la potasse avec mise en liberté d'oxyde de tétramercurammonium.

Cette réaction justifie la façon dont nous avons exprimé la constitution de ces corps, en les faisant dériver de l'ammonium AzH^4.

$$HCl + KHO^2 = KCl + 2HO$$
$$AzH^4Cl + KHO^2 = KCl + AzH^4O.HO$$
$$AzHg^4Cl + KHO^2 = KCl\,AzHg^4O.HO.$$

Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque liquéfiée sur le chlorure mercurique, on obtient un chlorure double de tétramercur ammonium et d'ammonium $AzHg^4Cl + 3AzH^4Cl$. Ce corps est blanc, cristallin ; il est décomposé par l'eau et la potasse alcoolique en ses deux constituants.

On connaît aussi un autre chlorure double de tétramercur ammonium et de mercure $AzHg^4Cl.HgCl$., petites lamelles rouges obtenues par la décomposition du chlorure AzH^2Hg^2Cl sous l'influence de la chaleur.

L'oxyde de tétramercurammonium forme aussi des sels avec les acides oxygénés; tels sont :

Le *carbonate* $AzHg^4O.CO^2.3HO$. — On l'obtient directement en traitant par un courant d'acide carbonique la base hydratée mise en suspension dans l'eau.

L'*oxalate* $(AzHg^4O)^2(C^4O^6) + 4HO$. — Poudre blanche qui détone

lorsqu'on la chauffe. On le prépare en faisant digérer l'oxalate de mercure avec l'ammoniaque en excès.

On obtient, par l'action prolongée de l'ammoniaque en excès sur les sels mercuriques, les sels suivants de tétramercurammonium :

L'*iodate* qui n'existe qu'à l'état de sel double $(AzHg^4O.IO^5) + 2(AzH^4O.IO^5) + 2HO$.

Le *bromate* $AzHg^4O.BrO^5 + HO$.

Le *sulfate* $AzHg^4O.SO^3 + 2HO$ (turbith ammoniacal).

L'*azotate* $AzHg^4O.AzO^5.HO$ (sel de Soubeiran), ainsi que les azotates doubles $AzHg^4O.AzO^5. + AzH^4O.AzO^5$ (Mitscherlich) et $AzHg^4O.AzO^5. + 2AzH^4O.AzO^5$ (Kane).

2° Dérivés du groupe $AzHg^3H$.

COMPOSÉS DU TRIMERCURAMMONIUM

Ces composés, peu nombreux, n'ont été obtenus qu'à l'état de sels; on ne connaît pas l'oxyde de trimercurammonium. Par l'action ménagée de l'ammoniaque sur le nitrate mercureux, sur le nitrate mercurique et, sur le sulfate mercurique, on obtient respectivement les sels suivants de trimercurammonium :

AZOTATE $Az(Hg^2)^3H.O,AzO^5 + 3HO$;

AZOTATE $AzHg^3H.O,AzO^5 + HO$;

SULFATE $AzHg^3H.O,SO^3 + 2HO$ (Mitscherlich, Millon).

3° Dérivés du groupe AzH^2H^2.

COMPOSÉS DU DIMERCURAMMONIUM

Ces dérivés, comme ceux du groupe précédent, n'existent qu'à l'état de sels ; on ne peut en extraire l'oxyde de dimercurammonium.

CHLORURE DE DIMERCURAMMONIUM $Az\,Hg^2\,H^2\,Cl$. (*Chloramidure de mercure. Précipité blanc infusible. Précipité blanc de Kane*). — L'action de l'ammoniaque sur les dissolutions de chlorure mercurique donne, suivant les conditions, des produits fort variables qui ont été confondus les uns avec les autres. Suivant que l'un ou l'autre de ces corps est en excès par rapport à l'autre, suivant que les lavages ont été effectués à l'eau

froide ou à l'eau chaude, la composition varie dans des limites fort étendues. Ces composés ne sont bien connus que depuis les travaux de Kane, de Vœhler et de Millon.

On prépare le chlorure de trimercurammonium en précipitant une dissolution aqueuse saturée de chlorure mercurique par de l'ammoniaque en léger excès. On lave le précipité à l'eau froide, puis on le sèche à basse température. La réaction qui s'accomplit est la suivante :

$$2HgCl + 2AzH^3 = AzH^4Cl + AzHg^2H^2Cl.$$

On peut opérer inversement, c'est-à-dire verser le sublimé dans l'ammoniaque; les conditions nécessaires à réaliser sont un excès d'ammoniaque par rapport au sel mercuriel, des lavages à l'eau froide non prolongés et la dessiccation à basse température.

Si le chlorure mercurique était en excès, le chlorure double $AzHg^4H^2Cl^22HgCl$ prendrait en même temps naissance, et si l'on opérait les lavages avec l'eau chaude, le chlorure $AzHg^2H^2Cl$ se dédoublerait en donnant un hydrate du chlorure de la base de Millon $AzHg^4Cl.2HO$. On obtiendrait donc dans cette réaction complexe un mélange de plusieurs corps avec tous les produits intermédiaires de leur décomposition.

Le chlorure de trimercurammonium se décompose, sous l'influence d'une température ménagée, en chlorure mercurique ammoniacal $AzH^3.2HgCl$, en chlorure double de mercure et de tétramercurammonium $AzHg^4Cl.HgCl$, corps précédemment étudiés. Une température plus élevée le décompose en azote, ammoniaque et chlorure mercureux.

L'eau bouillante, surtout en présence des alcalis, le dédouble avec formation d'hydrate du chlorure de tétramercurammonium $AzHg^4Cl^22HO$.

Les sulfures alcalins, les iodures alcalins, les acides minéraux le décomposent en donnant divers produits de destruction de la molécule.

L'ébullition avec l'acide azotique étendu donne une liqueur qui, par refroidissement, laisse déposer des cristaux d'un chloronitrate de mercure et d'ammoniaque ayant pour formule $4(HgCl)AzH^4O.\ AzO^5$ (Kossmann).

CHLORURES DOUBLES. 1° *Chlorure* $AzHg^2H^2Cl.2HgCl$. *Précipité blanc de Millon.*— On l'obtient en versant de l'ammoniaque dans une dissolution de chlorure mercurique, celui-ci demeurant en grand excès. Corps blanc, insoluble dans l'eau (Millon).

2° *Chlorure* $AzHg^2H^2Cl.AzH^4Cl$ (*Précipité blanc de Lémery et des anciennes pharmacopées*[1]. *Précipité blanc de Vœhler. Précipité blanc fusible. Précipité blanc des Allemands.* On le prépare soit en précipitant par le carbonate de soude une dissolution renfermant parties égales de chlorure mercurique et de chlorhydrate d'ammoniaque (Vœhler, Kane), soit en versant une dissolution de chlorure mercurique dans une dissolution bouillante de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un précipité permanent (Mitscherlich); dans ces conditions, au lieu d'être amorphe, il se présente sous forme de petits dodécaèdres rhomboïdaux.

Tous ces produits, désignés indistinctement sous le nom de *précipité blanc* et souvent décrits les uns pour les autres, ont heureusement disparu de la thérapeutique. La présence d'impuretés telles qu'un excès de sublimé corrosif, ou un excès de chlorhydrate d'ammoniaque qui facilitait leur dissolution dans les liquides intestinaux, en faisaient des médicaments fort dangereux qui ont donné lieu parfois à des séries d'accidents terribles. Nous les avons décrits avec détail pour montrer combien leur préparation était délicate, leur composition sujette à varier, et, par suite leurs propriétés thérapeutiques infidèles et incertaines.

On obtient par des réactions analogues les composés suivants du dimercurammonium :

BROMURE $AzHg^2H^2.Br$. — On l'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le bromure mercurique, en opérant comme pour le chlorure correspondant.

AZOTATE $AzHg^2H^2.O.AzO^5.+HO$. — On le prépare soit comme le bromure, en employant l'azotate mercurique (Meyer),

(1) C'est ici le lieu de rappeler que, dans plusieurs anciennes pharmacopées, le chlorure mercureux obtenu par voie humide est appelé précipité blanc par opposition au *calomel* qui est préparé par voie sèche. Il faut bien se garder de confondre les deux produits.

soit en faisant bouillir l'azotate d'ammoniaque avec l'oxyde mercurique (Kane). L'eau le décompose et le transforme en azotate complexe ayant pour formule $AzHg^4O(AzH^4O)^2(AzO^5)^3(HO)^2$.

SULFATE $AzHg^2H^2.O.SO^3+HO$. — Il résulte de l'évaporation à l'air libre de la solution qui résulte du traitement du sulfate mercurique par l'ammoniaque (Millon).

L'action de l'oxyde mercurique sur une solution refroidie de sulfate d'ammoniaque donne une liqueur qui, évaporée à froid dans le vide, donne des cristaux orthorombiques d'un sulfate double $AzHg^2H^2.O.SO^3+AzH^4O.SO^3$ (Schmieder).

PHOSPHATE $(AzHg^2H^2.O.2HgO)PhO^5+2HO$. — On l'obtient comme l'azotate, en faisant digérer l'oxyde mercurique avec le phosphate d'ammoniaque (Hirzel).

On a décrit, parallèlement à ces composés, que l'on peut appeler *mercuriques*, une série de composés qui peuvent être envisagés comme des composés mercuriques basiques ou comme des composés mercureux normaux. Leurs formules sont très complexes, leur composition souvent variable avec les conditions de préparation, et par suite leur constitution incertaine. Beaucoup d'entre eux ne sont certainement que des mélanges.

4° Dérivés du groupe $AzHgH^3$.

Dérivés du mononercurammonium.

L'existence d'une série régulière de ces composés n'est pas démontrée. L'action du chlorure mercurique sur l'alliage de sodium et d'ammonium donne un liquide bleu foncé, auquel on attribue la formule $AzHgH^3$. On a décrit un fluorure dérivant du fluorure mercureux (Finkener); or, celui-ci n'a pas été préparé jusqu'à présent. On a prétendu que des chlorures basiques prenaient naissance dans l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure mercureux, mais cette réaction est bien autrement complexe. Le seul composé qui ait été obtenu cristallisé est l'*iodure de monomercurammonium*, lequel résulte de l'action du gaz ammoniac sec sur l'iodure mercurique dissous dans l'éther anhydre; ce composé a pour formule : $AzHgH^3.I$.

Un grand nombre de composés ammoniés basiques ou dérivés de l'oxyde mercureux, étaient jadis employés en thérapeutique sous des noms plus ou moins bizarres : tels sont les *turbiths minéraux ammoniacaux*, les *turbiths nitreux ammoniacaux*, et principalement le *mercure soluble de Hahnemann*. Ces corps, et surtout ce dernier qui a joui d'une immense vogue, ont été l'objet de nombreux travaux. Kane d'abord, Lefort ensuite, ont constaté l'inconstance de leur composition. Il est certain aujourd'hui que tous ces composés n'étaient que des mélanges; ils sont tombés dans un juste oubli, aussi n'en parlons-nous que pour mention.

AZOTURE DE MERCURE $AzHg^3$. — Ce composé doit être rattaché à la série des corps engendrés par substitution du mercure à l'hydrogène de l'ammonium, et étudié à côté des composés ammoniés du mercure. Il a été étudié par Plantamour et Hirzel.

On le prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac parfaitement desséché sur l'oxyde mercurique jaune maintenu froid (Plantamour), ou chauffé à 45° (Hirzel); lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on chauffe à 100° (Hirzel) ou à 150° (Plantamour). On laisse refroidir le produit dans un courant de gaz ammoniac et on enferme rapidement la matière dans un flacon, l'humidité la décomposant rapidement.

D'après Weyl, le composé grisâtre obtenu par Hirzel est un mélange de mercure divisé et d'oxyde de tétramercurammonium. Il se fonde sur ce fait que ce corps, chauffé à 125°, dégage de la vapeur d'eau, et que mis en digestion avec l'acide azotique étendu, celui-ci dissout du mercure. Quant au composé obtenu par Weyl, c'est une poudre couleur puce, décomposable lentement par la lumière et par l'humidité, rapidement par la plupart des agents chimiques. Le choc, le frottement, la chaleur, l'acide sulfurique concentré le font détoner avec autant de violence que l'iodure d'azote. Il aurait pour formule $AzHg^3$ (Weyl).

Si l'on se reporte au procédé de préparation de l'oxyde de tétramercurammonium et à ses propriétés, on se demande si l'azo-

ture de mercure ne serait pas un produit de décomposition de ce corps.

Les réactions explosives, l'instabilité, les difficultés d'analyser ou de dédoubler régulièrement ce corps, laissent planer quelques doutes sur sa composition et surtout sur sa constitution.

Pour les raisons exposées plus haut, nous ne citons que les mémoires d'où nous avons tiré l'exposé qui précède ; la répétition fréquente de certains noms nous a obligé à réunir en une seule note leur liste bibliographique.

Caillot et Corriol. *Journ. Pharm. et Chim.* (2e série), t. IX, p. 381.
Finkener. *Ann. de Poggendorff.* t. CX, p. 147, 632.
Fourcroy. *Ann. de Chimie* (1re série), t. XIV, p. 37.
Gerresheim. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXCV, p. 379.
Hirzel. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIV, p. 258. — *Jahresbericht der Chem.*, 1852, p. 419.
Kane. *Ann. de Poggendorff*, t. XLII, p. 383, et LXXII, p. 383. — *Ann. Chim. et Phys.* (2e série), t. LXXII, p. 225, 257.
Kosmann. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XXVII, p. 238.
Lefort. *Journ. Pharm. et Chim.* (3e série), t. VIII, p. 5.
Millon. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XVIII, p. 397.
Mitscherlich. *J. für pr. Chem.*, t. XIX, p. 455. — *Ann. de Poggendorff*, t. IX, p. 399.
Nessler. *Chem. Centralbl.*, 1856, p. 529.
Plantamour. *Ann. der Pharm.*, t. XL, p. 115, 120.
Rammelsberg. *Ann de Poggendorff*, t. XLVIII, p. 184 ; LV, p. 82, 248 ; XC, p. 34 ; CIX, p. 377.
Rose. *Ann. de Poggendorff*, t. XX, p. 160.
Schmieder. *J. für pr. Chem.*, t. LXXV, p. 136.
Soubeiran. *Ann. Chim. et Phys.* (2e série), t. XXXVI, p. 220.
Ullgren. *Ann. de Poggendorff*, t. XLII, p. 392.
Weyl. *Ann. de Poggendorff*, t. CXXI, p. 601 et CXXXI, p. 546.
Wœhler. *Ann. der Pharm.*, t. XXVI, p. 203.

Applications pharmaceutiques.

Les composés du mercure que nous venons de décrire sont loin d'être tous employés en médecine. Voici ceux dont l'usage est fréquent:

Le mercure métallique liquide ou divisé à l'aide de corps gras, de poudres inertes; les chlorures mercureux et mercurique, les iodures mercureux et mercurique, les iodures et les chlorures doubles, les oxydes mercuriques, le sulfure mercurique, le sulfate mercurique et le turbith minéral, les azotates mercureux et mercuriques et le turbith nitreux; enfin, bien que non inscrits au Codex, quelques oxychlorures, turbiths et composés ammoniés.

Dans les anciennes pharmacopées, un grand nombre de médicaments portaient, soit le nom de celui qui les inventait ou en exploitait la vente, soit des qualifications plus ou moins bizarres destinées à les nommer sans en dévoiler la composition. Quelques-uns de ces noms, consacrés par un long usage, sont restés inscrits dans la pharmacopée française; quelques uns supprimés dans la dernière édition du Codex (1881), figurent encore dans un certain nombre de formulaires étrangers. En voici la nomenclature avec l'indication du composé qui en fait la base.

Mercure. — Pilules de Belloste. Pilules de Sédillot. Pilules bleues. Onguent napolitain. Onguent gris. Emplâtre de Vigo. Mercure divisé par extinction avec le charbon, la craie, la magnésie, le sucre, la gomme (préparations portant des noms divers).

Oxydes mercureux. — Eaux phagédéniques diverses.

Oxyde mercurique. — Pommade de Lyon. Pommade de Régent.

Chlorure mercurique. — Pilules de Dupuytren. Liqueur de Van Swiéten.

Azotate mercurique. — Pommade citrine. Nitrate acide de mercure ($D=2.246$).

Albuminates et peptonates de mercure. — Solutions de chlorure mercurique additionnées d'abord d'un grand excès de chlorure de sodium ou de potassium, puis d'albumine ou de peptone ; le chlorure alcalin a pour but de redissoudre le précipité albumineux mercuriel qui prendrait naissance ou d'empêcher sa formation.

Oxychlorures. — Mercure soluble de Mascagni ($Hg^2Cl+CaO$).

Turbith minéral. — Mercure soluble de Moretti ($Hg^2O.SO^3$).

Turbith nitreux. Mercure soluble de Moscati ($Hg^20,Az0^5+KH0^2$).

Chloramidure. — Sel Alembroth insoluble.

Nitrate amoniaco-mercuriel. — Mercure soluble de Hahnemam.

Ces cinq derniers composés ne figurent plus au Codex de 1881, mais sont encore cités dans quelques formulaires étrangers; ils sont pour ainsi dire tombés dans l'oubli.

CHAPITRE DEUXIÈME

RECHERCHE ANALYTIQUE DU MERCURE

Caractères analytiques des composés mercuriels

CARACTÈRES COMMUNS A TOUS LES COMPOSÉS MERCURIELS. — 1° Tous les composés mercuriels, mélangés à l'état sec avec de la baryte ou de la chaux sodée[1] et chauffés vers 500°[2], dans un tube fermé par un bout, sont décomposés. Le mercure, mis en liberté, se condense dans les parties froides du tube, sous forme d'un sublimé gris constitué par de petits globules de mercure qui sont visibles à la loupe et qui se rassemblent quand on les frotte avec une baguette de verre. Ce précipité peut être dissous dans l'acide azotique et caractérisé, comme on le verra plus loin, soit par les procédés usités en analyse, soit par les procédés usités en toxicologie dans le cas où l'on opère sur des quantités infinitésimales de matière.

2° Si l'on place sur une lame de cuivre bien décapée une goutte d'une dissolution d'un sel mercureux ou mercurique acidulée par de l'acide chlorhydrique, et qu'on lave au bout de quelques instants cette lame avec de l'eau distillée, le mercure, déplacé par le cuivre, apparaît sous forme d'une tache blanche qui devient brillante par le frottement et disparaît par la chaleur.

(1) Dans certains cas, lorsqu'on opère sur les iodures, il est bon d'employer un mélange de chaux vive et de cyanure de potassium

(2) On ne devra pas oublier qu'un certain nombre de composés mercuriels détonent sous l'influence d'une température un peu élevée.

Une réaction analogue, mais encore plus sensible, est obtenue par la pile de Smithson. (*Voir Recherche toxicologique du mercure.*)

Dans certains cas, on modifie la réaction de la façon suivante : on mélange le sel avec une dissolution concentrée d'iodure de potassium, et on y trempe une lame de cuivre bien décapée ; il se forme un sel double soluble, dont le mercure est déplacé par le cuivre, et l'on obtient une tache blanche comme ci-dessus (Morgan)[1].

Caractères analytiques des dissolutions mercurielles.

SELS MERCUREUX. — La *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque* donnent des précipités noirs, insolubles dans un excès du réactif précipitant. Les précipités obtenus par la potasse et la soude sont considérés comme constitués par du sous-oxyde Hg^2O ; celui qui est formé par l'ammoniaque renferme de l'azote sous forme de corps amidé.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures solubles* donnent un précipité blanc de sous-chlorure Hg^2Cl, insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique froids ; celui-ci, mis à bouillir pendant longtemps avec ces acides, se dissout en petite quantité, par suite de la formation de mercure métallique et de bichlorure de mercure si l'on emploi l'acide chlorhydrique, et d'azotate de bioxyde de mercure si l'on emploie l'acide azotique. Le sous-chlorure de mercure se dissout facilement dans l'eau de chlore dans l'eau régale, en se transformant en bichlorure. Il noircit sous l'influence de la potasse et de l'ammoniaque ; la première de ces bases donne naissance au sous-oxyde Hg^2O, la seconde à une combinaison d'amidure et de protochlorure ayant pour formule $Hg^2AzH^2Hg^2.Cl$.

Le *protochlorure d'étain*, employé en excès, donne un préci-

(1) Morgan. *Journ. Pharm. et Chim.* (3e série), t. XXI, p. 299.

pité gris de mercure métallique qui se rassemble en gouttelettes par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique.

L'*iodure de potassium* précipite du protoiodure Hg^2I jaune verdâtre, mélangé d'iode si la dissolution renferme un excès d'acide nitrique.

L'*acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent des précipités noirs insolubles dans les acides étendus et dans le sulfhydrate d'ammoniaque, très solubles dans l'eau régale. Ce précipité, considéré à tort comme un sous-sulfure Hg^2S, n'est qu'un mélange, en proportions variables, de mercure très divisé et de sulfure HgS; aussi ce précipité cède-t-il du bisulfure lorsqu'on le traite par du monosulfure de sodium en présence d'un alcali, en laissant un dépôt de mercure, et réciproquement cède-t-il du mercure à l'acide azotique bouillant, en se transformant dans la combinaison $HgO.AzO.(HgS)^2$. (Barfœd) (1).

Les sels de mercure au minimum se convertissent en sels au maximum par l'ébullition avec l'acide nitrique.

Sont caractéristiques pour les sels de mercure au *minimum* : les réactions de la potasse et de l'acide chlorhydrique.

SELS MERCURIQUES. — Les sels mercuriques, à part le bichlorure, le bibromure et le biiodure, ne se volatilisent jamais sans se décomposer. L'azotate et le sulfate sont décomposés par un grand excès d'eau avec formation de sels basiques.

La *potasse* et la *soude* employées en quantité insuffisante donnent, dans les dissolutions neutres ou faiblement acides, un précipité brun rougeâtre constitué par un sel basique. Cette réaction ne se produit qu'imparfaitement dans les dissolutions très acides. Ces alcalis, employés en excès, donnent un précipité jaune de bioxyde HgO. Le précipité qui se produit dans le bichlorure de mercure en présence d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque est blanc et constitué par un chloramidure voisin de la formule $HgCl.AzH^2Hg$.

L'*ammoniaque* employée en excès donne des précipités blancs de composition plus ou moins constante ; celui que l'on obtient

(1) Barfold. *J. für. pr. Chem.*, t. XCXIII, p. 231. — *Journ. Pharm. et Chim.* 4e série), t. IV, p. 233.

avec le chlorure mercurique est le chlorure de dimercurammonium $AzHg^2H^2.Cl$.

Les *carbonates de potasse* et *de soude* donnent des précipités rouges insolubles dans un excès de réactif.

Le *carbonate d'ammoniaque* se comporte comme l'ammoniaque caustique.

L'*acide sulfhydrique* employé en faible quantité donne tout d'abord un précipité blanc d'un sulfosel plus ou moins défini (avec le bichlorure, par exemple, le chlorosulfure $HgCl,2HgS$) ; sous l'influence d'un excès d'hydrogène sulfuré, le précipité fonce de plus en plus et finalement se transforme en sulfate noir HgS. Celui-ci est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque pur (Barfœld), très légèrement soluble par une digestion prolongée dans le sulfhydrate d'ammoniaque polysulfuré ; il est insoluble dans la potasse et le cyanure de potassium. L'acide azotique ne le dissout pas même à chaud, à condition qu'il ne renferme pas la moindre trace d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure ; par une ébullition prolongée, il le transforme en un composé blanchâtre $2HgS.HgOAzO^5$ analogue au précipité que l'on obtient par l'emploi d'une quantité insuffisante d'hydrogène sulfuré. Il est soluble dans le monosulfure de potassium ou de sodium, en présence d'un peu d'alcali en excès, mais non dans le sulfhydrate de sulfure de potassium ou de sodium. Aussi faut-il éviter l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque dans les liqueurs renfermant des alcalis libres ou des substances susceptibles d'en donner (Claus)(1), (Schneider)(2), (Fresenius)(3).. L'eau régale le dissout en le décomposant avec rapidité. Lorsque la dissolution renferme un trop grand excès d'un acide minéral libre, il faut préalablement l'étendre d'eau avant de faire agir l'hydrogène sulfuré.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* agit sur les dissolutions de mercure comme l'acide sulfhydrique, à condition que la liqueur soit neutre.

L'*iodure de potassium* y produit un précipité caractéristique, rouge vermillon de biiodure HgI, fort soluble dans un excès

(1) Claus. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIX, p. 210.
(2) Schneider. *Wiener Akad. Bull.*, t. XL, p. 239.
(3) Fresenius. *Zeit. für analyt. Chem.*, t. III, p. 139.

d'iodure de potassium. Cette réaction n'est caractéristique que lorsque la dissolution est neutre.

L'*hyposulfite de soude*, ajouté en excès, ramène les sels mercuriques à l'état de sel mercureux, et masque les réactions ordinaires du mercure, sauf celles de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins.

Le *protochlorure d'étain*, ajouté à un sel mercurique additionné d'acide chlorhydrique, produit tout d'abord un précipité blanc de sous-chlorure Hg^2Cl, lequel, sous l'influence de la chaleur et d'un excès de réactif, se réduit complètement à l'état de mercure métallique ; le dépôt pulvérulent, mis à bouillir avec un peu d'acide chlorhydrique, se rassemble en gouttelettes.

Séparation du Mercure.

MÉTHODES GÉNÉRALES. — Après avoir mis la matière en dissolution, on sépare le mercure des métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que des métaux qui ne forment point de sulfures en présence de l'hydrogène sulfuré, ou dont les sulfures sont solubles dans les acides minéraux :

1° S'il est à l'état de protoxyde, en le précipitant directement de la liqueur à l'état de protochlorure au moyen de l'acide chlorhydrique ;

2° Qu'il soit au maximum ou au minimum, en le précipitant à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux ;

Ces méthodes ne sont applicables qu'au cas où la liqueur ne renferme ni plomb, ni bismuth, ni argent ;

3° En le précipitant à l'état de sulfure au moyen de l'hydrogène sulfuré, la liqueur étant acidulée par un acide minéral. Cette méthode est générale, c'est celle que l'on doit employer de préférence. Mais l'hydrogène sulfuré précipite en même temps que lui le plomb, l'argent, le bismuth, le cadmium, le cuivre, l'étain, l'antimoine ; l'arsenic, l'or et le platine.

On commencera par séparer les sulfures d'étain, d'antimoine, d'arsenic et d'or, en utilisant leur solubilité dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il faut éviter l'emploi du sulfure neutre ou alcalin de potassium qui le décompose, et éviter également que la liqueur ne renferme de la potasse libre lorsqu'on emploie le sulfhydrate d'ammoniaque. C'est là la seule méthode générale.

Il reste à examiner la séparation du mercure d'avec le plomb, l'argent, le cuivre, le cadmium, le bismuth et le platine.

Lorsque le platine est précipité en présence de l'arsenic et que le mélange des sulfures est traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfure de platine se dissout, mais, en l'absence d'arsenic, il ne s'y dissout pas, et, comme il est soluble seulement dans l'eau régale, il pourrait rester comme résidu avec le mercure dans le traitement par l'acide azotique bouillant. On dissoudra donc les deux sulfures dans l'eau régale, on évaporera à siccité, on reprendra le résidu par l'eau et on précipitera le platine à l'état de chloroplatinate de potassium; le mercure restera dans la liqueur.

Pour le séparer des autres métaux, plomb, argent, cuivre, cadmium, bismuth, il y a deux méthodes qui embrassent la généralité des cas.

1° *Action des acides sur les sulfures.* — On traite le précipité des sulfures parfaitement lavé (afin d'éviter que des traces d'acide chlorhydrique ou de chlorures ne forment de l'eau régale qui dissoudrait du mercure) par de l'acide azotique pur de concentration moyenne, et l'on fait bouillir. Le sulfure de mercure seul reste indissous. Il faut préalablement que le mercure ait été amené à l'état de sel mercurique, car lorsqu'on précipite un sel mercureux par l'acide sulfhydrique, on obtient un précipité qui est un mélange de sulfure mercurique et de mercure très divisé, et ce dernier pourrait être dissous par l'acide azotique.

Cette méthode est exacte, sauf peut-être pour la séparation du mercure d'avec le plomb; une petite partie du sulfure de ce métal pouvant échapper à la dissolution, il est préférable, dans le cas spécial d'une analyse quantitative, d'avoir recours aux autres méthodes ci-dessous indiquées. Elle est suffisamment exacte pour être usitée couramment en analyse qualitative.

2° *Action du cyanure de potassium sur les oxydes et les*

sulfures. — On ajoute à la dissolution étendue du carbonate de soude, puis du cyanure de potassium en excès ; on fait digérer quelque temps à une douce chaleur et on filtre. Le plomb et le bismuth restent sur le filtre à l'état de carbonates. On acidule la liqueur filtrée au moyen de l'acide azotique et on filtre de nouveau : le cyanure d'argent seul n'est pas décomposé et reste sur le filtre. On neutralise la liqueur filtrée au moyen de carbonate de soude, on y ajoute un excès de cyanure de potassium, on la sature d'hydrogène sulfuré, et on la filtre de nouveau ; le sulfure de cuivre, soluble dans le cyanure de potassium, reste dans la liqueur ; le sulfure de cadmium et celui de mercure restent sur le filtre. Les deux sulfures sont dissous dans l'eau régale, la dissolution est évaporée à sec et le résidu repris par l'eau. Dans cette dissolution on sépare le mercure d'avec le cadmium en précipitant le mercure par l'acide chlorhydrique, après l'avoir fait passer au minimum par l'action de l'acide phosphoreux. On peut aussi utiliser directement sur le mélange des deux sulfures l'action dissolvante de l'acide azotique, comme il a été dit plus haut.

MÉTHODES SPÉCIALES. *Volatilisation du chlorure mercurique.* — Cette méthode s'applique à la séparation du mercure d'avec l'agent, le plomb, le cuivre, et en général d'avec tous les métaux dont les chlorures ne sont pas volatils. Les sulfures sont rassemblés sur un filtre, séchés à 100°, et soumis dans un tube à boules que l'on chauffe progressivement jusqu'au rouge faible, à un courant lent de chlorure sec. Le tube est suivi d'une série de tubes à boules remplis d'eau. Il distille du chlorure de soufre et du chlorure mercurique qui se condense en partie dans l'eau, en partie dans les portions antérieures et froides du tube ; on détache cette extrémité du tube, on dissout dans l'eau le chlorure mercurique condensé, et l'on réunit les liqueurs pour y doser le mercure.

Séparation du mercure et de l'argent. — Le mercure doit être au maximum. On précipite l'argent à l'état de chlorure par le chlorure de sodium, en présence d'acétate de soude. L'addition de ce sel a pour but de rendre la précipitation de l'argent complète, car le chlorure d'argent se dissout sensiblement dans l'azotate mercurique. Le mercure alors reste seul en dissolution ; on

le dose par les procédé habituels. La séparation peut se faire aussi par le cyanure de potassium ou par le chlorure sec, comme on l'a vu plus haut.

Séparation de l'oxyde mercureux. — Ces méthodes supposent que l'on veut se borner à séparer le mercure en tant que métal, sans se préoccuper de son degré d'oxydation. La séparation du mercure, en tant que protosel, offre plus de difficulté. La séparation n'est possible exactement que lorsqu'il n'y a pas en présence d'autres bases que l'oxyde mercurique et les oxydes de cuivre de cadmium et de plomb. Voici comment on opère : Si le sel est dissous, dans la solution froide et fortement étendue, on verse de l'acide chlorhydrique tant qu'il se forme un précipité; s'il y a du plomb, on lave ce précipité avec de l'eau à 60°-70°, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit ni précipité ni même coloré par l'acide sulfurique; le protochlorure est alors séché à 100° et pesé. Il ne doit pas laisser de résidu de sulfure de plomb lorsqu'on le chauffe au rouge avec du soufre dans un courant d'hydrogène.

Si le corps n'était pas soluble dans l'eau, il faudrait le dissoudre à froid dans l'acide chlorhydrique étendu ou dans l'acide azotique faible, et l'on ne précipiterait qu'après avoir fortement étendu la liqueur avec de l'eau : ces précautions sont nécessaires pour éviter la peroxydation du mercure par l'acte de la dissolution, et encore cette méthode ne donne-t-elle pas toujours des résultats très exacts.

Dans le cas spécial de la séparation de l'oxyde mercurique d'avec l'oxyde mercureux, on a recommandé le procédé suivant : On mêle intimement la substance à l'état solide avec du chlorure de sodium en poudre fine et l'on humecte le mélange avec de l'eau. Au bout de quelque temps on ajoute une plus grande quantité d'eau pour enlever le chlorure mercurique, et l'on obtient un résidu de chlorure mercureux; si celui-ci n'était pas blanc, on l'humecterait d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, puis on le laverait à l'eau.

Dosage du Mercure.

A. — DOSAGE DANS LES SELS MERCUREUX

Lorsqu'on veut doser le mercure en tant que sel mercureux, on le dose sous forme de protochlorure insoluble, soit par les pesées, soit par méthode volumétrique.

I. MÉTHODE PONDÉRALE. — On met le sel en dissolution en le traitant à froid par l'acide chlorhydrique pur étendu. Si l'on opère sur une dissolution, celle-ci ne doit pas renfermer d'acide azotique, ou alors on l'étend d'eau et on la neutralise autant que possible par du carbonate de soude. On précipite alors cette dissolution par du chlorure de sodium, on lave le précipité à l'eau froide et on le sèche à 100°. Cette méthode est très précise.

II. MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES. 1° *Avec l'hyposulfite de soude.* — Le sel mercureux est précipité à l'état de protochlorure et lavé ; on crève le filtre et l'on fait tomber le précipité dans un vase, on ajoute de l'iode (dissous dans l'iodure de potassium) en quantité excédante et connue. On dose ensuite l'excès d'iode au moyen d'une dissolution titrée d'hyposulfite de soude. La réaction a lieu suivant l'équation : $Hg^2Cl + 3KI + I = 2(HgI.KI) + KCl$. (Hempel).

2° *Avec l'azotate d'argent.* — On précipite la dissolution du sel mercureux au moyen d'une solution titrée de chlorure de sodium employée en excès, on filtre, on lave le précipité, et on dose dans la liqueur l'excès de chlorure de sodium employé au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent. On ne peut employer directement la liqueur d'argent parce que la fin de l'opération est impossible à saisir.

Ces méthodes obligent à passer, comme la méthode par les pesées, par l'intermédiaire du chlorure mercureux ; elles n'ont donc aucun avantage sur la première.

B. — DOSAGE DANS LES SELS MERCURIQUES

I. — MÉTHODES PONDÉRALES

Le mercure, dans les sels mercuriques ou dans les sels mercureux, en un mot lorsqu'on ne se préoccupe pas du degré d'oxydation où il se trouve, peut être dosé à l'état de mercure métallique, et sous forme de chlorure mercureux, d'oxyde mercurique ou de sulfure mercurique.

Dans la méthode de dosage à l'état métallique par voie sèche, on emploie la matière à analyser telle qu'elle est.

Dans les méthodes de dosage par voie humide, on doit, autant que possible, dissoudre la matière sans laisser dans la liqueur un trop grand excès d'acide. Si le sel est insoluble dans l'eau, on cherchera à le dissoudre dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique, suivant les circonstances.

Certains cas particuliers nécessitent des précautions spéciales dont voici quelques exemples :

Le sulfure de mercure est traité par l'acide chlorhydrique chaud, dans lequel on projette peu à peu du chlorate de potasse jusqu'à dissolution complète. On peut encore le délayer dans la lessive de soude et y faire passer un courant de chlore dont on chasse l'excès quand la dissolution est achevée; on neutralise ensuite la liqueur par un acide.

Si c'est un iodure, on le dissout à chaud dans l'hyposulfite de soude, on précipite le mercure par le sulfhydrate d'ammoniaque et on retombe sur le cas précédent.

Lorsqu'un sel a été dissous dans l'eau régale, on évapore à sec et on reprend le résidu par l'eau. Mais il ne faut pas oublier que, lorsqu'on évapore au bain-marie une dissolution de chlorure mercurique, une partie de ce sel est entraînée par la vapeur d'eau; aussi faut-il toujours, s'il n'y a pas d'alcalis, potasse ou soude dans la liqueur, ajouter un peu de chlorure de potassium qui, en formant un sel double, empêche cet inconvénient de se produire.

1° *Dosage à l'état de mercure métallique.*

(*a*) *Par voie sèche.* — Cette méthode s'applique à tous les composés mercuriels; elle est fondée sur l'action qu'exerce la chaux vive à haute température sur ces composés. En pratique,

il est préférable d'employer la chaux sodée. On prend un tube à analyse organique de 0,50 cent. de longueur et de 0,01 cent. de diamètre étiré en pointe à son extrémité; on introduit dans le tube, d'abord un petit tampon d'amiante, puis une colonne de chaux vive de 10 cent. de long, enfin le mélange de la matière avec un grand excès de chaux sodée; on achève de remplir le tube avec de la chaux sodée que l'on maintient par un tampon d'amiante, puis on étire le tube à la lampe en le recourbant de manière à pouvoir faire plonger la pointe ouverte dans un ballon contenant de l'eau. On relie la pointe effilée avec un appareil producteur d'hydrogène, on remplit l'appareil de ce gaz, puis, en le faisant passer lentement, on chauffe ce tube entouré de clinquant avec les précautions usitées dans les analyses organiques, en commençant par l'extrémité ouverte. Le mercure mis en liberté distille et se condense dans l'eau du ballon. Lorsque les vapeurs mercurielles sont complètement expulsées par le courant d'hydrogène, on arrête l'opération, on coupe la partie effilée du tube et l'on fait tomber dans le ballon, au moyen d'un filet d'eau, les globules de mercure qui y adhèrent. Quelquefois le mercure se condense sous forme de poussière grise très ténue, on le rassemble en un globule unique en le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu. Le globule de mercure est lavé à l'eau distillée, placé dans une petite capsule tarée, et séché dans le vide à froid (Ettling, Millon).

On remplace souvent le courant d'hydrogène par le dispositif suivant : Le tube est bouché à son extrémité et l'on met, avant la première couche de chaux, une colonne de 10 à 12 centimètres de carbonate de chaux ou de bicarbonate de soude que l'on chauffe à la fin ; l'acide carbonique qui se dégage expulse les vapeurs mercurielles; comme cet acide carbonique pourrait être en partie absorbé par la soude de la chaux sodée, on peut faire usage de la chaux éteinte; la vapeur d'eau qu'elle dégage au rouge remplit le rôle de l'acide carbonique.

Il est encore préférable d'employer l'oxalate de chaux qui, en se décomposant, dégage des gaz parmi lesquels prédomine l'hydrogène. On évite ainsi la présence de la vapeur d'eau qui, en présence des combinaisons sulfurées, pourrait donner naissance à de l'hydrogène sulfuré.

Lorsque la substance renferme un nitrate ou un iodure, il faut placer en avant du tube une colonne de cuivre métallique destinée à décomposer les vapeurs nitreuses ou à absorber l'iode parceque ces corps pourraient agir sur le mercure dans les portions du tube où il se condense (Ettling, Millon).

Dans le cas spécial de l'iodure mercurique, on remplace la chaux sodée par un mélange de cyanure de potassium et de chaux vive (Rose) (1). Et même, d'après cet auteur, pour décomposer complètement l'iodure mercurique, il faut le mélanger avec de la limaille de cuivre bien réduite et opérer comme avec la chaux sodée.

Erdmann et Marchand (2) recueillent le mercure dans un tube à boules pesé, dont la partie opposée à celle par où arrive le courant gazeux est remplie de feuilles d'or pour arrêter toute trace de vapeur mercurielle.

Certains alliages dans lesquels le mercure est le seul métal volatil, peuvent être analysés de la façon suivante : on les chauffe dans un courant d'hydrogène et on pèse le mercure recueilli. Le poids du résidu sert de contrôle à l'analyse (Kœnig) (3). Les alliages qui ne sont pas dans ce cas spécial doivent être mis en dissolution par des méthodes appropriées.

(*b*) *Par voie humide.* — La matière est dissoute dans l'eau ou un acide quelconque, et si l'on a dû employer l'acide azotique, on chasse celui-ci par des évaporations répétées en présence de l'acide chlorhydrique. Cela fait, sans se préoccuper de l'état sous lequel se trouve le mercure, on additionne la liqueur d'acide chlorhydrique et d'un excès de protochlorure d'étain et l'on fait bouillir. Le mercure se réunit en un globule, sinon on le rassemblerait comme on l'a vu plus haut.

D'après Carius (4), l'iodure mercurique, même dissous dans les chlorures ou les iodures alcalins, n'est jamais réduit complètement par le protochlorure d'étain. L'iodure, en effet, empêche cette réduction, à moins que la liqueur ne renferme un très grand excès

(1) Rose *Ann. de Poggendorff*, t. CX, p. 529 et 546.
(2) Erdmann et Marchand. *J. für pr. Chem.*, t. XXX, p. 385.
(3) Kœnig. *J. für pr. Chem.*, t. LXX, p. 54 et 64.
(4) Carius. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVI, p. 26.

de potasse, condition qui est rarement facile à réaliser. Dans ce cas particulier il faudra donc avoir recours à une autre méthode.

On peut remplacer le protochlorure d'étain par l'acide phosphoreux, ou plus simplement par le liquide acide que l'on obtient par l'oxydation lente de phosphore à l'air humide (acide phosphatique). Cette méthode donne des résultats un peu faibles (Rose). Néanmoins, elle permet de séparer le mercure d'avec le cuivre, le cadmium, le zinc, l'arsenic et même le bismuth si la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique, et l'antimoine si elle renferme de l'acide tartrique (Rose).

2° *Dosage à l'état de chlorure mercureux.* — La liqueur exempte d'acide azotique est acidulée par de l'acide chlorhydrique et additionnée d'un excès d'acide phosphoreux, puis maintenue pendant 12 heures à une température qui ne doit pas dépasser 50°. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau froide et on le sèche à 100° (Rose) (1).

On a modifié ce procédé : 1° en remplaçant l'acide phosphoreux par un formiate alcalin en solution neutre (Bonsdorff) (2), mais la précipitation est fort lente et incomplète en présence des chlorures alcalins (Rose); 2° en réduisant le sel mercuriel par le sulfate ferreux, précipitant le mélange par la soude, et enlevant, par digestion avec l'acide sulfurique, les oxydes de fer précipités en même temps que le chlorure mercureux (Hempel) (3).

3° *Dosage à l'état de sulfure mercurique.* — On traite par un courant d'hydrogène sulfuré la solution mercurielle légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. La liqueur étant bien saturée, on laisse déposer le sulfure, puis on le jette sur un filtre ; on le lave à l'eau froide et on le laisse sécher à 100°. La présence de corps oxydants, chlore, sels ferriques, acide azotique, etc., occasionne simultanément un dépôt de soufre. On a conseillé d'enlever ce corps par des lavages au sulfure de carbone ou par une ébullition prolongée et répétée avec le sulfite de soude (Lœwe) (4). Il est préférable de redissoudre le précipité dans l'eau régale,

(1) Rose. *Ann. de Poggendorff*, t. CX, p. 529.
(2) Bonsdorff. *Loco citato.*
(3) Hempel. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 97, et t. CX, p. 177.
(4) Lœwe. *J. für pr. Chem.*, t. LXVII, p. 73.

d'évaporer à sec en présence d'un peu de chlorure de potassium ou de sodium, de reprendre par l'eau, et de précipiter de nouveau par l'hydrogène sulfuré ; les résultats sont alors très exacts.

4° *Dosage à l'état d'oxyde mercurique.* — Cette méthode est spécialement et uniquement applicable à l'analyse des azotites et des azotates. Le sel est placé dans un tube à boules et chauffé à une température inférieure à celle à laquelle l'oxyde mercurique se décompose. Par une extrémité du tube arrive un courant d'air sec qui le traverse pendant toute la durée de l'opération ; l'autre extrémité est effilée en une pointe qui plonge dan l'eau (Marignac).

II. — MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

Les méthodes volumétriques, sauf dans des cas spéciaux, n'offrent aucun avantage de simplicité sur les méthodes par pesées, et de plus elles exigent que la dissolution ne renferme que du mercure, tandis que les méthodes pondérales permettent souvent d'opérer en présence d'un certain nombre de corps. Nous donnerons seulement le principe des méthodes de Scherer, de Liebig et de Hempel.

1° *Méthode de Scherer.* — Elle est fondée sur la propriété que possède l'hyposulfite de soude de transformer le chlorure ou l'azotate mercurique en sulfochlorure ou sulfoazotate de mercure

$$3HgCl + 2(NaO.S^2O^2) + 2HO = (2HgS.HgCl) + 2(NaO.SO^3) + 2HCl.$$
$$3(HgOAzO^5) + 2(NaO.S^2O^2) + 2HO = (2HgS.HgOAzO^5) + 2(NaO.SO^3) + 2(AzO^5HO)$$

La dissolution, acidulée par l'acide chlorhydrique dans le cas d'un chlorure, ou par l'acide azotique dans le cas d'un azotate, est additionnée d'une solution titrée d'hyposulfite de soude (à 12^{gr},84 par litre), jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de dépôt jaunâtre. (Dans le cas d'un chlorure, il faut chauffer.) Un centimètre cube d'hyposulfite correspond à 0^{gr},015 de mercure. Cette méthode est basée sur la formation d'un sel trop instable pour qu'on puisse la recommander.

2° *Méthode de Liebig* (1). — Elle repose sur les faits suivants. Le phosphate de soude donne dans les dissolutions d'azotate mercurique un précipité qui, au moment où il prend naissance, se redissout facilement dans les chlorures alcalins (au bout de quelques instants il devient cristalin et perd cette propriété); il faut 1 équivalent de chlorure de sodium pour dissoudre 1 équivalent de mercure précipité sous forme de phosphate. De la quantité de chlorure de sodium employée pour redissoudre le précipité, on déduira la quantité de mercure précipité. On procède de deux façons :

(*a*) A la solution mercurique on ajoute un excès de phosphate de soude, puis une dissolution titrée de chlorure de sodium, jusqu'à dissolution complète du précipité. On obtient ainsi un résultat trop fort.

(*b*) A une quantité connue d'une solution titrée de chlorure de sodium on ajoute un peu de phosphate de soude, puis, au moyen d'une burette graduée, on verse la dissolution mercurique jusqu'à ce que le précipité ne se dissolve plus. On obtient cette fois un résultat trop faible.

On prend alors la moyenne des deux expériences. Cette méthode exige que la liqueur ne renferme pas d'autre métal que le mercure, que celui-ci soit à l'état d'azotate et à l'état de persel, et qu'il n'y ait en présence ni chlorure, ni bromure, ni iodure en excès; en somme, elle est d'un emploi fort limité.

3° *Méthodes de Hempel* (2) :

(*a*) Le composé mercuriel étant à l'état de chlorure mercurique, dans une dissolution légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, on le réduit à l'état de chlorure mercureux au moyen d'une quantité connue et employée en excès de sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque :

$$2HgCl + 2FeO\,SO^3 + 2HCl = Hg^2Cl + Fe^2Cl^3 + 2(SO^3HO)$$

On neutralise la liqueur par un alcali en évitant soigneusement l'accès de l'air, puis on mesure au moyen du permanganate

(1) Liebig. *Ann. Chim. et Phys.*, (3e série), t. XXXIX, p. 98. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 97 et t. CX, p. 177.

(2) Hempel. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 228, et CX, p. 176.

de potasse l'excès de sulfate de protoxyde de fer, et par suite la quantité qui a été employée à effectuer la réaction ci-dessus.

(*b*) On précipite le sel mercuriel à l'état de chlorure mercureux, et l'on opère comme il a été prescrit pour le dosage volumétrique du protochlorure de mercure par l'hyposulfite de soude.

4° *Méthode de Personne* [1]. Si, dans une dissolution froide et diluée d'iodure de potassium, on verse une dissolution de chlorure mercurique, il se forme du chlorure de potassium et de l'iodure mercurique qui se dissout dans l'iodure de potassium non décomposé, en donnant naissance à un iodure double conformément à l'équation :

$$2KI + HgCl = KCl + KI\,HgI.$$

Dès que le chlorure mercurique est ajouté en quantité suffisante pour détruire la moitié de l'iodure existant dans la liqueur, une trace de chlorure mercurique en excès fait naître dans la liqueur un précipité persistant d'iodure mercurique rouge. Par conséquent, 2 équivalents d'iodure de potassium correspondent à 1 équivalent de chlorure mercurique; on emploie une dissolution d'iodure de potassium renfermant 32gr,20 (2/10 d'équivalent) par litre ; on doit verser la dissolution mercurielle dans celle de l'iodure alcalin sans quoi il se formerait tout d'abord du chloroiodure mercurique. On contrôle le titre de la dissolution d'iodure au moyen d'une dissolution de chlorure mercurique renfermant 13gr,55 de ce sel (1/10 d'équivalent) par litre.

Pour que cette méthode soit applicable, il faut que le composé mercuriel soit à l'état de chlorure mercurique et que la dissolution soit neutre. On parvient à réaliser ces conditions de la façon suivante : Si le composé est soluble, on le transforme en chlorure par des évaporations répétées en présence de l'acide chlorhydrique; s'il est insoluble, on le dissout par l'un des procédés qui ont été décrits au commencement de la deuxième partie. (Voir page 90).

Ce procédé a été l'objet de critiques plus ou moins fondées. Il est exact s'il est exécuté dans les conditions de concentration commandées par l'auteur. En raison de sa rapidité et de sa

(1) Personne. *Bull. Soc. chim.*, 1863, p. 274. — *Journ. Pharm. et Chim.* (3e série), t. XLIII, p. 477.

simplicité, il est surtout commode dans les applications pharmaceutiques telles que le dosage du sublimé corrosif, ou inversement le titrage de l'iodure de potassium.

5° Quant à la méthode de Hannay [1], basée sur ce fait que le précipité formé par l'ammoniaque dans le bichlorure de mercure est soluble dans le cyanure de potassium, elle possède les mêmes inconvénients que celle de Liebig, et de plus elle repose sur la formation d'un composé ammonié, doné de propriétés variables suivant les conditions de l'opération. On ne saurait donc la recommander.

Pour rendre ce procédé pratique, Tuson et Neison [2] proposent d'ajouter du carbonate de potasse et du chlorhydrate d'ammoniaque en excès à la dissolution. Ces auteurs ont négligé de tenir compte de la solubilité des précipités amido-mercuriques en général dans les dissolutions des sels ammoniacaux, propriété qui vient fausser encore les résultats (Attfield) [3].

6° Vohlard [4] a proposé de doser le mercure au moyen du sulfocyanate de potassium, en prenant pour indicateur du terme de la réaction le perchlorure de fer, procédé calqué sur celui du dosage de l'argent. Mais, de l'avis même de l'auteur, l'obligation d'opérer en liqueurs neutres et la propriété que possèdent les sels ferriques de se colorer en présence du sulfocyanate de mercure, rendent les déterminations moins nettes que dans le dosage de l'argent par le procédé analogue.

On voit donc que les méthodes volumétriques ne sont applicables que dans des cas tout à fait restreints et surtout dans des cas spéciaux.

III. — MÉTHODE ÉLECTROLYTIQUE

A défaut de l'appareil spécial décrit par Riche pour servir à toutes les recherches analogues, on peut employer le dispositif suivant :

La dissolution mercurielle étant placée dans une capsule de

(1) Hannay. *Chemical News*, t. XXVII, p. 129.
(2) Tuson et Neison. *Chemical News*, t. XXXIII, p. 238.
(3) Attfield. *Chemical News*, mars 1860, p. 181.
(4) Vohlard. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXI, p. 89. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXC, p. 57.

platine communiquant avec le pôle négatif d'une pile, on y fait plonger une lame de platine reliée aupôle positif de la pile. Le mercure qui se dépose dans la capsule, après avoir été lavé à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, est séché à froid dans le vide sec et pesé. Cette méthode permet la séparation du mercure d'avec certains autres métaux dans des conditions spéciales. Sous l'influence d'un élément Leclanché, le mercure se dépose au pôle négatif; le cuivre, le zinc, le nickel, les sels alcalins et alcalino-terreux restent dans la liqueur; le plomb et le manganèse se déposent au pôle positif (Riche) (1).

Cette méthode, dans ce qu'elle a d'essentiel, a été publiée depuis sous les noms de Clarke (2), de Hannay (3). Ce dernier a comparé les divers sels de mercure sous le rapport de la facilité avec laquelle ils s'électrolysent : c'est le sulfate qui se prête le mieux à cette opération; celle-ci réussit très bien avec le chlorure et l'azotate, à condition que l'on additionne la liqueur de cyanure de potassium.

La méthode électrolytique a été appliquée avec succès à l'essai des minerais de mercure. A Almaden, les ingénieurs chargés de l'exploitation lui ont reconnu une supériorité incontestable sur les autre procédés par voie sèche et par voie humide (Luis de la Escosura) (4).

IV. — MÉTHODES SPÉCIALES

La description de tous les *essais industriels* sortirait du cadre de cet ouvrage et nous devons renvoyer sur ce point aux traités spéciaux de chimie industrielle.

Quant aux méthodes que l'on emploie dans l'analyse des composés mercuriels détonants, elles sont tellement particulières à la nature de chacun de ces corps que nous ne pouvons pas, sans nous laisser entraîner en dehors des limites possibles de ce travail, les décrire toutes en détail. On en trouvera des exemples dans les travaux de Millon (5) sur les dérivés ammoniés du mercure, et dans ceux de Chichkoff (6) sur les fulminates de mercure.

(1) Riche. *Ann. Chim. et Phys.* (5e série), t. XIII, p. 508 et 523.
(2) Clarcke. *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1409.
(3) Hannay. *Chemical News*, t. XXVII, p. 129.
(4) Luis de la Escosura. *Journ. Pharm. et Chim.* (6e série), t. XIII, p. 411.
(5) Millon. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XVIII, p. 333 et 395.
(6) Chichkoff. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XLIX, p. 310 et 312.

CHAPITRE TROISIÈME

TOXICOLOGIE DU MERCURE

CRIMINALITÉ — STATISTIQUE

Le mercure est un des métaux que l'on rencontre le plus fréquemment dans les expertises. En effet, il est la base d'un grand nombre de préparations pharmaceutiques, et l'industrie en utilise des quantités considérables pour l'extraction des métaux précieux, la dorure au feu, l'étamage des glaces, le sécrétage des peaux, la construction des instruments de physique, etc. On peut dire que tous les composés mercuriels doivent attirer l'attention du toxicologiste, parce que, s'ils ne sont pas vénéneux par eux-mêmes, ils peuvent le devenir dans certaines conditions. (Voir page 128 et suiv.).

Cependant il doit céder le pas à l'arsenic, au phosphore, au cuivre sous le rapport de la criminalité, et au plomb sous le rapport des maladies dites professionnelles. En effet, il compte dans les statistiques criminelles pour une proportion qui ne dépasse pas 4 % des autres empoisonnements de toute nature[1]. Dans les intoxications aiguës causées par les préparations mercurielles en général, 89 % sont dues au sublimé corrosif, 3,3 % à l'oxyde de mercure, 3,3 % à l'azotate mercurique et 4,4 % aux autres préparations.

(1) Statistique anglaise de 1837 à 1858: 3,5 0/0 des autres empoisonnements.
— française de 1851 à 1871: 1 0/0. —
— allemande de 1832 à 1855: 6,80 0/0. —

Dans les intoxications professionnelles chroniques, on a constaté que 2,04 % des cas étaient dus aux industries employant le mercure[1].

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Il est un certain nombre de règles qui s'appliquent à toutes les recherches toxicologiques en général et qui doivent être rigoureusement observées par l'expert. Ce sont : la manière de procéder aux exhumations, le prélèvement et la conservation des matières suspectes, les précautions à employer pendant le cours des opérations analytiques, le choix et les caractères de pureté des réactifs, etc.

Nous renvoyons le lecteur, pour ces observations communes à toutes les expertises, aux traités généraux de toxicologie où elles sont exposées en détail, cette étude ne devant comporter que ce qui a trait spécialement au mercure.

Si la substance à examiner est un produit chimique défini, on procédera à l'examen systématique de ses propriétés ; on essaiera de la dissoudre d'abord dans l'eau, l'alcool, l'éther, puis dans les alcalis, les acides, l'eau régale ; enfin, on cherchera à en isoler les principes constituants par l'emploi systématique des réactifs, comme dans le cas général prévu dans les méthodes analytiques destinées à rechercher un ou plusieurs acides, une ou plusieurs bases dans un sel ou un mélange de plusieurs sels. Les propriétés générales, les caractères analytiques des sels de mercure, les procédés de séparation et de dosage propres à ce métal ont été exposés plus haut.

Mais il en est rarement ainsi. Le plus souvent on remet à l'expert des restes de médicaments, d'aliments ou de boissons, des matières vomies ou à moitié digérées, des excréments, de l'urine, ou encore des organes comme l'estomac, l'intestin, le foie, la rate, les reins, le cerveau, organes où le mercure se dépose peu à peu en contractant avec les tissus des combinaisons insolubles. C'est-à-dire que l'expert se trouve presque toujours en présence de

(1) Statistique hospitalière relevée par le Conseil d'hygiène du département de la Seine, de 1872 à 1877.

quantités considérables de matières organiques renfermant seulement des traces de mercure. Aussi, pour arriver à isoler et à caractériser ce métal, est-il nécessaire de suivre une marche spéciale. C'est ce cas particulier de l'analyse chimique qui prend le nom de *recherche toxicologique*. Nous allons l'exposer en détail avec les conséquences juridiques qui en découlent.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES

La justice demande quelquefois à l'expert de constater l'absence ou la présence d'un poison déterminé; sa tâche est alors beaucoup facilitée. Mais lorsque l'instruction ou les symptômes pathologiques ne révèlent aucun indice susceptible de fournir quelque indication sur la nature probable du poison, l'expert se trouve livré à la difficulté d'une analyse absolument générale, difficulté augmentée par le peu de matière dont souvent il dispose et par l'impossibilité de s'en procurer de nouvelle.

Il devra donc, avant tout, procéder à une série d'essais préliminaires effectués sur de petites parties de la matière suspecte, afin de pouvoir admettre ou exclure une ou plusieurs catégories de poisons. Il constatera la présence ou l'absence des poisons minéraux volatils, des poisons organiques fixes ou volotils, des alcaloïdes et des corps qui possèdent des propriétés physiologiques analogues.

Si tous ces essais sont négatifs, le champ des recherches se trouve considérablement restreint, puisqu'il se réduit à la classe des poisons minéraux proprement dits. L'expert emploiera donc la marche systématique que nous allons indiquer.

Les composés métalliques présentent le caractère commun suivant, c'est que les substances organiques empêchent leurs réactions caractéristiques de se manifester plus ou moins complètement. Cet inconvénient est particulièrement sensible avec le mercure. Il faudra donc soumettre les matières suspectes à un traitement préalable, qui a pour but de détruire la matière organique ou de modifier ses propriétés. Les méthodes que nous allons décrire sont particulièrement applicables au mercure, à cause de la volatilité du métal et d'un certain nombre de ses composés, elles le sont *a fortiori* pour les autres métaux plus

fixes que lui. Cependant, quelques-unes d'entre elles doivent être proscrites pour l'arsenic, à cause de la grande volatilité de son chlorure. Il faudra par conséquent être bien fixé sur l'absence de ce corps. On fera donc l'essai préliminaire suivant sur un échantillon moyen constitué avec le mélange des divers organes ou matières suspectes : on en détruira une petite partie par la méthode de Flandin et Danger (acide azotique et acide sulfurique); on traitera le résidu charbonneux par l'eau, et on recherchera la présence ou l'absence de l'arsenic par l'appareil de Marsh. La sensibilité de cette méthode permet de n'opérer que sur une très petite quantité de matière.

Les essais préliminaires ayant été ainsi conduits, l'expert cherchera d'abord à isoler le poison en nature, et, si la chose est impossible, il se bornera, ce qui est le cas plus fréquent, à caractériser la nature chimique du poison.

Nous allons alors aborder la recherche toxicologique proprement dite. Ce que nous dirons de l'extraction du poison en nature, et de la mise en dissolution du métal vénéneux après destruction de la matière organique, s'applique à tous les représentants de la classe des poisons qu'il nous reste à découvrir. Par conséquent la recherche d'un poison autre que le mercure sera toujours possible, et les méthodes que nous allons décrire gardent leur caractère de généralité.

Recherche toxicologique du Mercure.

CHOIX DES ORGANES A SOUMETTRE A L'ANALYSE

Si l'empoisonnement n'a pas entraîné la mort, on analysera les vomissements, les excréments, les urines, la salive. Si la mort est survenue, on soumettra à l'analyse le sang, l'estomac, l'intestin, les urines si la vessie n'est pas vidée, et plus spécialement le foie et la rate, car ces organes possèdent la propriété particulière d'absorber et de retenir pendant un temps relativement assez long les poisons métalliques et notamment le mercure (Tardieu et Roussin), (Riederer), (Schneider)[1].

(1) Schneider. *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 290.

Dans l'empoisonnement chronique, le mercure paraît aussi se localiser dans le cerveau[1]. Riederer[2], en analysant les divers organes de chiens empoisonnés, a trouvé le mercure ainsi réparti :

Foie...............	0gr,0066 pour 100 grammes d'organes frais.		
Cerveau et poumons.	0gr,0027	—	—
Muscles...........	0gr,0040	—	—

Le plus souvent, il est impossible d'isoler à l'état de pureté le composé toxique tel qu'il aura été ingéré. On se contente alors d'isoler le métal qui en fait la base. Cependant on ne doit pas négliger cette recherche de parti pris, car elle peut permettre de reconnaître si le mercure a été administré sous forme de combinaison soluble ou insoluble, ce qui est très important, comme on le verra plus loin, pour répondre à certaines questions de médecine légale. Voici les principaux essais qu'il convient de tenter dans cette voie.

EXTRACTION DU POISON EN NATURE

Essais physiques. — Lorsqu'on opère sur l'estomac ou sur le tube digestif, on cherchera, soit en examinant les parois à la loupe, soit en les grattant, les lavant avec une pissette et examinant la nature du dépôt, à caractériser des corps insolubles qui attireront l'attention par leur aspect particulier : tels seraient le calomel, le cinabre ou le vermillon, l'oxyde de mercure, le biiodure de mercure, le mercure métallique; on les analysera à part. Une réaction acide et la présence d'acide azotique libre dans l'intestin, jointes à la découverte du mercure, indiqueront que l'empoisonnement est dû à l'ingestion de nitrate acide de mercure et pourront donner à la justice des indices précieux; ces essais ne doivent jamais être négligés.

Dialyse. — Graham, l'inventeur de la dialyse, songea à appliquer son procédé aux recherches médico-légales. Cette méthode est séduisante, il est vrai, au premier abord, parce qu'elle a l'avantage de ne pas détruire la matière organique, qu'elle n'introduit

(1) Laborde. *Journal de médecine*, t. L, p. 37 (1778).
(2) Riederer. *Neues Repertor. für Pharm.*, Band XVII, p. 272-275.

dans les liquides à examiner aucune substance étrangère, et enfin parce qu'elle permet, dans certains cas particuliers au mercure, de diagnostiquer sous quelle forme ce métal a été introduit dans l'économie. Mais la toxicologie n'a pu en retirer les mêmes avantages que l'industrie; même en remplaçant la membrane animale du dialyseur (pour éviter la combinaison du bichlorure de mercure avec les substances albuminoïdes) par une membrane en parchemin végétal, cette méthode est particulièrement défectueuse dans le cas du mercure; aussi la plupart des toxicologistes, à la suite des expériences de Bouis et Baudrimont, en ont-ils abandonné l'emploi dans ce cas particulier.

Quelques chimistes et entres autres Riederer[1] défendent cette méthode; on peut leur faire les objections suivantes : Riederer détruit la matière organique, précipite le mercure à l'état de sulfure, dissout ce sulfure dans l'eau régale et dialyse cette dissolution étendue d'eau; il en retire ainsi 99,40 pour 100 du mercure employé à l'expérience. Ce procédé n'a que des inconvénients, le principal est qu'il étend les liqueurs alors qu'on peut y rechercher directement le mercure. Quant aux autres expérimentateurs, on doit leur faire le reproche déjà formulé par Roussin : ils n'ont opéré que dans des conditions factices, c'est-à-dire en mélangeant un sel de mercure soluble avec des matières organiques non albumineuses, gomme, acide tartrique, etc., et ont ainsi obtenu des résultats satisfaisants. Mais tout autres sont les conditions dans lesquelles se présente une recherche véritable d'empoisonnement. En effet, d'une part les sels solubles de mercure contractent avec l'albumine et la fibrine des humeurs, ainsi qu'avec les tissus des organes, des combinaisons insolubles dans l'eau; d'autre part, l'acide sulfhydrique et le carbonate d'ammoniaque, produits constants de la putréfaction, transforment les composés mercuriels en sulfure ou en oxyde insolubles dans l'eau; la majeure partie du mercure reste donc sur le dialyseur.

Diffusion. — Mohr [2] conseille de toujours faire précéder la destruction de la matière organique du traitement suivant, qui peut permettre à l'expert de se prononcer sur la question de savoir

(1) Riederer. *Neues Repertor. für Pharm.*, Band XVII, p. 272-275.
(2) Mohr. *Toxicologie chimique*, p. 69.

si, dans le cas où l'on retrouve du mercure, ce métal a été ingéré sous forme de combinaison vénéneuse comme le sublimé et les autres sels solubles, ou sous forme de combinaison inoffensive telle que le cinabre ou le calomel. On délaye les matières ou les organes dans de l'acide chlorhydrique dissous (à 30 pour 100 d'HCl), et on maintient le mélange tiède pendant plusieurs jours. Les matières organisées se racornissent ou se dissolvent en partie et la masse se sépare en un précipité solide qui se dépose au fond du vase, et en un liquide clair qui surnage et qui renferme les sels de mercure solubles lesquels sont entrés en dissolution par suite d'une véritable diffusion à travers les tissus. On sépare par filtration le dépôt du liquide, et l'un et l'autre sont soumis à des essais séparés. Ce traitement préliminaire ne rend pas les services qu'on pourrait supposer, car les matières insolubles visées par l'auteur sont, sauf le cinabre, légèrement attaquées par l'acide chlorhydrique concentré.

Dissolvants. — Enfin on a recommandé d'agiter les liquides suspects avec de l'éther pour enlever le bichlorure de mercure qui y est plus soluble que dans l'eau (Orfila); ce procédé ne doit pas être employé, car le bichlorure de mercure est de tous les sels de mercure, le seul qui se dissolve dans l'éther; les chlorures mercuriels doubles ne s'y dissolvent pas (Tardieu et Roussin) et en outre il établit entre l'éther et l'eau un coefficient de partage qui peut fort bien renverser, dans ce cas particulier, l'ordre des pouvoirs dissolvants.

EXTRACTION DU MERCURE PAR VOIE CHIMIQUE

L'emploi des moyens physiques offre, on le voit, bien peu de ressources au toxicologiste. On peut donc dire que, règle générale, pour rechercher le mercure, il faut l'extraire par des procédés chimiques, d'abord à cause de l'insolubilité de sa combinaison avec les matières albuminoïdes, et ensuite à cause de l'influence des matières organiques.

Il faudra donc soumettre la substance qui le renferme à une métamorphose telle que le métal soit dissous et que la substance organique soit, ou bien éliminée par destruction, ou bien trans-

formée de façon à ne plus exercer aucune action nuisible dans les analyses ultérieures. Cette opération prend le nom de *destruction de la matière organique*.

Nous allons énumérer les procédés qui sont applicables à la recherche du mercure en passant bien entendu sous silence ceux qui nécessitent la déflagration avec l'azotate ou le chlorate de potasse, à cause de la volatilité du mercure. Il faut même abandonner le procédé d'Orfila, qui consiste à détruire les matières par l'acide sulfurique en présence d'acide azotique en vase ouvert.

Destruction par incinération.

(*a*) *Procédé Verryken* (1). — Les matières destinées à l'examen sont évaporées à sec ou desséchées à 100°, puis introduites dans un tube de verre que l'on chauffe au rouge sombre en y faisant passer un courant d'oxygène pur et sec.

L'opération demande à être conduite avec précaution afin d'éviter l'inflammation de la masse; on ne doit opérer que sur 10 grammes au plus de matière sèche; enfin on doit laisser, entre la matière organique et l'extrémité du tube, un espace vide susceptible d'être chauffé au rouge sombre; on ne doit chauffer la matière que lorsque cet espace est rouge, afin que le bioxyde de mercure puisse s'y décomposer et que du mercure seulement soit condensé dans les parties froides de l'appareil.

A l'extrémité du tube, on retrouve un anneau de mercure métallique. Le reste du mercure se condense dans un tube à boules contenant de l'eau. Verryken prétend avoir retrouvé ainsi 1/50000 de mercure.

(*b*) *Procédé Tardieu et Roussin.* — On dessèche les matières au bain-marie avec le 1/3 de leur poids de carbonate de soude. On introduit ce mélange dans une cornue tubulée reliée à un ballon condensateur et l'on chauffe jusqu'à la carbonisation complète. Si l'on retrouve des globules mercuriels dans la voûte de la cornue, on les dissout dans l'acide azotique. On reprend le résidu charbonneux par l'eau régale, qui dissout le mercure; on évapore à sec en présence d'un peu de potasse le produit distillé

(1) Verryken, *Journal de Pharmacie d'Anvers*, 1872, p. 193 et 241.

et on reprend de même ce résidu par l'eau régale. Les dissolutions dans l'eau régale sont réunies, évaporées à sec, et reprises par l'eau pour y rechercher le mercure. Ce procédé doit être abandonné d'abord à cause des difficultés d'exécution, ensuite et surtout parce qu'on est exposé à perdre du métal, 1° par volatilisation, 2° par suite de propriété que possède le charbon poreux ainsi obtenu d'absorber et de retenir énergiquement certains métaux, ainsi que l'a fait voir Personne (1), notamment pour l'arsenic.

Destruction par le bisulfate de potasse. — On mélange la matière suspecte avec 25 % de son poids de sulfate acide de potasse, puis avec son propre poids d'acide azotique fumant. L'attaque, très violente au début, demande ensuite, pour être achevée, le concours d'une légère élévation de température. On ajoute alors de l'acide sulfurique pur en grand excès, de façon que la matière soit bien liquide, et on chauffe à une température voisine du point d'ébullition de l'acide sulfurique. On laisse refroidir, on projette dans le liquide quelques cristaux de nitrate de soude et l'on chauffe de nouveau. La masse saline refroidie renferme le mercure à l'état de sulfate, on la dissout dans l'eau bouillante et on la soumet à l'électrolyse.

On peut faire à ce procédé le reproche adressé en général à tous les procédés qui nécessitent l'emploi d'une température élevée. Néanmoins l'auteur a pu retrouver un 1/2 milligramme de sublimé dans 200 grammes de matière organique (G. Pouchet) (2).

Destruction par l'acide sulfurique. — Orfila isolait le mercure en détruisant la matière organique par l'acide sulfurique; il opérait dans un appareil distillatoire et conduisait le reste des opérations comme on l'a vu pour le procédé Tardieu et Roussin. Ce procédé, qui est cité encore dans quelques ouvrages médicaux, doit être abandonné.

Destruction par le chlore. — On l'effectue de plusieurs façons.

(*a*) On délaye les matières dans l'eau après les avoir convenablement divisées et au besoin broyées avec du sable, et on les soumet à un courant de chlore au bain-marie pendant plusieurs jours;

(1) Personne, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI. p. 338.
(2) G. Pouchet, *C. R. de Académie des Sciences*, t. XCII, p. 252. — *Journ. Pharm. et Chim.* (5e série), t. III, p. 241.

on passe le liquide, on détruit l'excès de chlore par l'acide sulfureux ou par le passage d'un courant d'acide carbonique ; ce liquide sert aux traitements qui seront indiqués plus bas (Jacquelain) [1].

(*b*) Scrivoletto [2] a modifié ce procédé de la façon suivante : le produit de la destruction est évaporé à sec, à température aussi basse que possible, et le résidu charbonneux est traité par l'eau acidulée au moyen de l'acide chlorhydrique, qui dissout le mercure transformé en chlorure mercurique.

(*c*) On délaye les matières dans l'acide chlorhydrique concentré, on chauffe vers 70°-80°, on ajoute au liquide son volume d'eau environ et on y fait passer un courant de chlore jusqu'à ce qu'il soit décoloré aussi complètement que possible. On chasse l'excès de chlore par l'ébullition. (Devergie) [3].

(*d*) Les matières suspectes sont divisées mécaniquement, délayées dans l'eau et portées à l'ébullition avec de la potasse dont il ne faut pas mettre un trop grand excès. Lorsque l'on a obtenu une bouillie bien fluide, on sursature le liquide homogène avec de l'acide chlorhydrique et l'on y fait passer un courant de chlore en chauffant au bain-marie ; (la réaction peut aussi s'effectuer à froid). Ce procédé revient au fond au précédent (Wœhler) [4].

(*e*) On ajoute à la matière, coupée en petits morceaux et délayée dans l'eau, une quantité d'acide sulfurique égale à la moitié du poids de la matière supposée sèche, puis, quand elle est refroidie, on y projette petit à petit de l'hypochlorite de chaux en poudre jusqu'à ce que toutes les matières soient fluidifiées pour ainsi dire et décolorées ; on étend d'eau et on filtre (Flandin et Danger) [5]. on peut remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique. Ce procédé n'assure qu'une destruction incomplète de la matière organique.

(*f*) On délaye les matières dans l'eau régale et on chauffe doucement; on reprend le résidu charbonneux par l'eau régale ; cette dissolution est évaporée à sec et le résidu repris par l'eau (Orfila) [6],

(1) Jacquelain, *C. R. Académie des Sciences*, t. XVI, p. 28.
(2) Scrivoletto. *Neues Repert. für Pharm.*, Band XVIII, p. 285.
(3) Devergie. *Médecine légale*, t. III, p. 392.
(4) Wœhler et Siebold. *Das forensich chemische Verfahren bei Arsenik-vergiftungen*. Berlin, 1847.
(5) Flandin. *Traité des poisons*, t. II, p. 171.
(6) Orfila. *Traité de toxicologie*.

(Gaultier de Claubry)[1], (Malagutti et Sarzeau)[2], (Béchamp)[3]. Ce procédé, comme le précédent, donne lieu à une formation considérable de mousse et à un dégagement de gaz fort incommodant. De plus, bien que l'on opère dans un appareil distillatoire, on est toujours conduit à évaporer une certaine quantité d'eau à l'air libre, et l'on sait que la vapeur d'eau entraîne des quantités assez sensibles de bichlorure de mercure, à moins que celui-ci ne soit à l'état de sel double, c'est-à-dire en présence d'un excès de chlorure alcalin.

Destruction par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. — Les matières organiques sont détruites par le chlore et les produits oxygénés du chlore qui prennent naissance dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse.

$$4(KO.ClO^5.) + 12HCl = 4KCl + 12HO + 3ClO^4 + 9Cl$$

Le principe de ce procédé a été indiqué en 1838 par Duflos[4] et Millon, appliqué aux recherches toxicologiques en 1844 par Fresenius et Babo[5], modifié ensuite par Millon[6], puis par Abreu[7]. Nous allons le donner tel qu'on le pratique aujourd'hui (Fresenius)[8], (Otto)[9], (Husemann)[10].

Les matières solides sont divisées mécaniquement en parties aussi ténues que possible, puis délayées avec un poids d'acide chlorhydrique concentré égal au poids de la matière organique supposée *sèche*. Si cette addition ne suffisait pas à fluidifier la masse, on y ajouterait de l'eau distillée ou mieux les eaux de lavage provenant des essais préliminaires, de façon à former une bouillie claire. Les liquides sont évaporés avec précaution au bain-marie presque jusqu'à siccité : on chasse ainsi l'eau qui

(1) Gaultier de Claubry. *Médecine légale.*
(2) Malagutti et Sarzeaud. *Journ. Pharm. et Chim.* (3e série), t. XXIII, p. 27 et 296.
(3) Béchamp. *Montpellier médical*, t. VI, p. 126.
(4) Duflos. *Chemisches Apothekerbuch.*
(5) Fresenius et Babo. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLIX, p. 287 et 308.
(6) Millon. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XIX, p. 138.
(7) Abreu. *Journ. Pharm. et Chim.* (3e série), t. XIV, p. 241.
(8) Fresenius. *Traité d'analyse chimique qualitative.*
(9) Otto. *Instruction sur la recherche des poisons.*
(10) Husemann. *Handbuch der Toxicologie.* Berlin, 1862.

dilucrait inutilement l'acide chlorhydrique; cette précaution est indispensable lorsqu'ils ont été mélangés avec de l'alcool, comme cela arrive presque toujours à la suite d'exhumations, car l'alcool provoque des soubresauts qui peuvent faire casser le vase où l'on opère; on les délaye ensuite avec de l'acide chlorhydrique. Il est bon d'opérer dans un appareil distillatoire lorsqu'on suppose la présence de l'iodure de mercure. On retrouvera dans l'appareil condensateur un liquide renfermant du chlore, de l'acide chlorhydrique, du chlorure d'iode et de l'eau; on l'évaporera à siccité après l'avoir additionné d'un excès de potasse, puis on le calcinera pour transformer l'iodate en iodure; celui-ci sera caractérisé par ses réactions propres. La fiole ou la cornue tubulée dans laquelle on opérera devra être remplie à peine au tiers, car souvent le liquide mousse, surtout en présence de certaines matières comme le sucre ou l'amidon.

On chauffe le mélange au bain-marie, puis on y projette de cinq en cinq minutes du chlorate de potasse par deux grammes au plus à la fois. A chaque addition de sel le liquide devient plus clair; puis, lorsque le dégagement de gaz cesse, le liquide fonce de nouveau; on ajoute alors une nouvelle quantité de chlorate, et ainsi de suite jusqu'à ce que le liquide jaune, chauffé pendant 15 à 20 minutes, ne fonce plus en couleur par une nouvelle addition ni de sel ni d'acide chlorhydrique. On chasse alors l'excès de chlore en dirigeant dans le liquide chaud un courant de gaz carbonique, jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus l'odeur du chlore, et l'on filtre le liquide à chaud sur un filtre préalablement mouillé pour empêcher le passsage des corps gras liquides. On lave le résidu et le filtre à l'eau bouillante : ce résidu est mis de côté pour être analysé à part, comme on le verra plus bas.

Ce procédé est adopté maintenant par l'universalité des chimistes[1]. A la vérité les matières organiques ne sont pas complètement détruites, de façon qu'il en résulte de l'acide carbonique et de l'eau; les composés riches en carbone, notamment les corps

(1) On cite dans quelques ouvrages le procédé de Schneider, qui consiste en principe à substituer l'acide azotique à l'acide chlorhydrique. Ce procédé est à rejeter outre que l'acide azotique gêne dans les traitements ultérieurs, sans pour cela entraîner une destruction plus profonde de la matière organique, il peut arriver, par suite de la violence de la réaction, des projections susceptibles d'amener des pertes et même des accidents.

gras, sont à peine attaqués ; mais ces matières sont assez complètement désagrégées pour pouvoir céder tous leurs principes solubles, et les combinaisons du mercure même les plus difficilement attaquables sont dissoutes. Le sulfure de mercure naturel ou celui préparé par voie sèche (cinabre ou vermillon) font seuls exception. Il s'en dissout cependant une quantité assez notable (Dragendorff) pour que le mercure puisse être caractérisé dans la dissolution.

La partie qui restera sur le filtre sera caractérisée par sa couleur naturelle, puis par la réaction suivante. On desséchera la matière insoluble, on la mélangera avec de la chaux sodée ou de la baryte caustique, on introduira ce mélange dans un tube en verre vert peu fusible, fermée par un bout avec une légère couche de baryte par-dessus, puis on étirera le tube en une pointe recourbée que l'on fera plonger dans l'eau. En chauffant le mélange, on devra voir le mercure se déposer dans les parties froides de l'appareil. On pourra encore le traiter par le procédé de Rivot, délayer le résidu insoluble dans la lessive de soude, et faire passer dans le mélange légèrement chauffé un courant prolongé de chlore. Le mercure se dissout à l'état de chlorure que l'on caractérisera dans la liqueur étendue d'eau et filtrée comme on va le voir plus loin.

Dans la dissolution acide, le mercure se trouve dissous à l'état de chlorure double; c'est encore un des avantages du procédé, le chlorure double de mercure et de potassium étant plus soluble que le bichlorure de mercure et n'étant pas entraîné comme ce dernier par la vapeur d'eau pendant l'évaporation des liqueurs.

La liqueur étant ainsi préparée, il faut en isoler le métal toxique.

On pourrait, semble-t-il tout d'abord, en précipiter le mercure à l'état métallique en la faisant bouillir avec un corps réducteur, mais la quantité de mercure est trop faible en général pour espérer pouvoir réussir.

Roussin a proposé comme moyen général, applicable à la recherche du cuivre, du plomb, de l'étain, du bismuth, du mercure, de précipiter le métal dissous dans l'acide sulfurique au moyen de lames de magnésium. On lave la lame de magnésium et on recueille la poudre métallique qu'on lave et qu'on sèche. On la redissout ensuite dans un acide approprié pour constater les caractères de

la base. Cette méthode est une modification de celle de Reinch, qui employait le cuivre, tandis que le magnésium n'est pas toxique (Tardieu et Roussin).

Il est préférable, pour ne pas s'exposer à des mécomptes et ne pas introduire un nouveau métal dans la liqueur, de commencer par précipiter les métaux au moyen de l'hydrogène sulfuré. Cette réaction est assez sensible pour pouvoir obtenir un précipité notable dans un liquide renfermant 0gr,05 de bichlorure de mercure par litre. Elle a, en outre, pour avantage de permettre l'isolement du mercure à la suite de la purification de son sulfure. Toutefois, il est malheureusement des cas où, par suite de la quantité infinitésimale de mercure qui existe, on ne peut l'appliquer de peur à s'exposer à des pertes. Dans ce cas, on ne passera pas par l'intermédiaire du sulfure et l'on emploiera directement la voie galvanique (voir plus bas). Le liquide refroidi est saturé d'hydrogène sulfuré et abandonné à lui-même dans un vase bouché pendant douze heures environ. Si la liqueur ne renferme que du mercure, le précipité, d'abord blanchâtre (chloro-sulfure de mercure), devient complètement noir. Malgré cet indice il faut vérifier ses caractères. Pour cela on le lave, par décantation, à l'eau tiède, de façon à le priver d'une façon rigoureuse de tous les chlorures qu'il pourrait contenir (ce précipité, insoluble dans l'acide azotique, est très soluble dans l'eau régale). Ensuite, on le traite successivement par le sulfhydrate d'ammoniaque légèrement polysulfuré et tiède : il ne doit pas s'y dissoudre (cette dissolution peut servir à retrouver l'arsenic, l'étain, l'antimoine et l'or), puis par l'acide azotique chaud : il doit être insoluble dans ce liquide qui dissout les sulfures de plomb, de cuivre, de bismuth et de cadmium, métaux que l'on rechercherait dans la dissolution nitrique.

On a conseillé d'opérer directement sur le sulfure ainsi précipité, en le chauffant dans un tube à essais avec un mélange de carbonate de soude et de cyanure de potassium. Le mercure se volatise sous forme d'anneau noir miroitant qui peut être confondu avec celui de l'arsenic. M. Schlagdenhauffen a étudié les conditions de formation de cet anneau, et il a démontré :

1° Que sa formation était due à la présence d'un excès de soufre dans le sulfure de mercure, soufre provenant de la précipitation

en présence d'un trop grand excès d'acide chlorhydrique;

2° Que l'anneau mercuriel était constitué par un mélange de mercure et de sulfure de ce métal;

3° Qu'en dehors de ces conditions, c'est-à-dire avec du sulfure de mercure chimiquement pur, on obtenait non plus un anneau, mais une auréole grise formée par des gouttelettes de mercure appréciables à la loupe.

Cette réaction est donc infidèle ou sujette à faire commettre des erreurs (Schlagdenhauffen)[1].

Il est préférable, le sulfure étant ainsi purifié, de le traiter ainsi : On le dissout dans l'eau régale faible, on évapore cette dissolution à basse température en présence d'un petit cristal de chlorure de potassium et on reprend le résidu salin par l'eau[2]. Le chlorure de potassium, outre qu'il aide à la dissolution du bichlorure dans l'eau, est très utile pour rendre le liquide conducteur et faciliter l'électrolyse (Hittorf[3]). Il ne reste plus qu'à isoler le mercure de cette dissolution. La faible quantité de matière dont on dispose ne permet pas d'exécuter toutes les réactions des sels de mercure, on se contentera d'isoler le mercure par réduction ou par séparation galvanique, par l'une des opérations suivantes :

1° A une petite partie du liquide on ajoute une goutte ou deux d'une dissolution concentrée de protochlorure d'étain : il se forme tout d'abord du protochlorure de mercure Hg^2Cl, qui, au bout de quelques instants d'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, passe à l'état de mercure et se rassemble sous forme de gouttelettes visibles à la loupe que l'on caractérise comme on le verra plus bas. Overbeck donne à cette méthode, comme limite de sensibilité, 1/40000; Schneider, 1/50000.

2° La voie galvanique constitue la méthode la plus exacte et la plus sensible pour précipiter le mercure de ses dissolutions miné-

(1) Schlagdenhauffen. *Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine*, mai 1880. *Journ. Pharm. et Chim.* (5e série), t. 2, p. 166.

(2) Riederer ayant remarqué que le sulfure de mercure, qui se forme d'après ce procédé, renferme toujours de la matière organique, soumet la dissolution à la dialyse, précipite une deuxième fois par l'hydrogène sulfuré, purifie de nouveau le sulfure et le redissout pour y caractériser le mercure. Ce procédé n'est pas à recommander, car on ne voit pas comment il peut éliminer la faible quantité de matière organique entraînée; en outre, il expose à des pertes (Riederer, *Repert. für Pharm.*, 1868, p. 258; — Buchner. *ibid.*, 1858, p. 273).

(3) Hittorf. *Ann. de Poggendorff*, t. CVI, p. 337 et 513.

rales. Aussi est-elle devenue pour ainsi dire classique. Cette méthode revêt plusieurs formes.

On peut précipiter le mercure en trempant dans la liqueur acidulée soit un fil de cuivre, des copeaux de cuivre, un fil de magnésium, de la limaille de cuivre ou de laiton; soit une pile formée par une lame de cuivre enroulée autour d'un fil de zinc, ou bien par une lame d'or enroulée autour d'une lame d'étain : ce dernier dispositif, connu sous le nom de pile de Smithson est souvent recommandé.

Toutefois, on a fait à ces procédés-là plusieurs reproches. La principale objection c'est que, dans la dissolution pauvre en mercure tout ce métal n'est pas précipité. Une autre objection importante est que, dans la pile de Smithson, le mercure se dépose non seulement sur l'or, mais encore en petite quantité sur l'étain, et de plus dans les liqueurs très acides une partie de l'étain entre en dissolution et se dépose à son tour sur l'or; Orfila [1] a depuis longtemps signalé ce fait et insisté sur la nécessité de vérifier expérimentalement la nature du dépôt blanc formé sur la lame d'or (voir plus loin) : l'étain se dissout dans l'acide chlorhydrique pur et ne se volatilise pas par la chaleur. Enfin, dans les dissolutions concentrées, le protochlorure d'étain peut donner un précipité blanc de chlorure mercureux qui échappe ainsi à la décomposition électrolytique; ce phénomène n'a pas lieu dans les dissolutions étendues. On a proposé, pour obvier à ces inconvénients, de remplacer l'étain par un fil de fer, et la pile de Smithson par un fil de fer entouré d'un fil platiné.

3° Le procédé absolu consiste à se servir comme électrodes soit de deux feuilles d'or communiquant avec les deux pôles d'une pile extérieure à faible tension (Schneider emploie une pile de Smée de six éléments), soit d'une feuille de platine comme électrode positive et d'une feuille d'or ou un fil d'or comme électrode négative (Schneider) : le mercure se dépose au pôle négatif. Pour être sûr d'épuiser complètement le liquide on a recours à plusieurs artifices. Voici celui indiqué par Flandin et Danger et par Roussin : on introduit, en l'enroulant, la lame d'or qui doit servir de pôle négatif dans la douille d'un entonnoir que l'on effile en pointe

(1) Orfila. *Ann. Chim. et Phys.* (2e série), t. XLI, p. 92.

capillaire; le liquide est placé dans l'entonnoir et, s'écoulant goutte à goutte, vient successivement se mettre en contact avec l'électrode négative. On peut encore mettre cette lame d'or dans le col d'un ballon renversé renfermant la solution, le col est plongé dans un tube de verre coudé et terminé par un orifice capillaire : on a ainsi un appareil à niveau constant duquel le liquide s'échappe goutte à goutte. La lame enroulée peut être avantageusement remplacée par un pinceau de fils d'or ou d'argent doré; la surface est alors plus considérable (Wolff).

D'après Van den Broek [1], le platine ne s'amalgamant pas cède plus facilement que l'or lorsqu'on le chauffe, le mercure qui adhère à sa surface; il recommande donc d'employer une lame de zinc comme électrode positive et une lame de platine comme électrode négative. Il recommande également de se défier de l'étain employé à la confection de la pile de Smithson, car on a trouvé du mercure dans certains échantillons d'étain provenant de fabriques où l'on étame des glaces.

Le mercure étant ainsi isolé en nature, il s'agit de le caractériser, car l'aspect seul de la lame blanchie peut induire en erreur.

Le précipité de mercure métallique obtenu par réduction, les fils, poudres ou lames métalliques sur lesquels s'est déposé le mercure, sont lavés à l'eau tiède, à l'alcool, à l'éther, puis séchés à 40° environ; on les introduit alors au fond d'un tube en verre vert étroit, bien sec et peu fusible, fermé à l'une de ses extrémités, on étire l'autre extrémité ou on la bouche partiellement, de façon à empêcher la déperdition des vapeurs de mercure à l'extérieur; on chauffe alors la partie du tube où se trouve l'alliage jusqu'à la température de 450°-500°. Le mercure, mis en liberté, se volatilise et se condense dans les parties froides du tube sous forme de gouttelettes brillantes visibles à la loupe, et susceptibles d'être rassemblées par le frottement si le métal est en assez grande quantité; sinon, il forme un enduit qui trouble à peine la transparence du verre, qui ne se rassemble pas par le frottement et qu'il est impossible de détacher.

Si l'on ne peut enlever mécaniquement le mercure pour le

(1) Van den Broek. *J. für. pr. Chimie*, t. LXXXVI, p. 245. — Van den Broek et Schneider. *Z. für analyt. Chim.* t. I. p. 512.

faire servir à des essais analytiques directs, on le caractérise par l'un des procédés suivants : on conseille de mettre au fond du tube quelques fragments d'iode ou quelques gouttes de teinture d'iode et de chauffer le fond du tube afin de volatiliser l'iode; celui-ci transforme le mercure en biiodure : HgI qui est rouge à froid. Mais un excès d'iode est souvent nuisible parce qu'il imprègne le biiodure et qu'il faut en chasser l'excès par la chaleur pour que celui-ci reprenne sa couleur caractéristique; mais alors le biiodure devient jaune par la chaleur et ne revient que lentement à sa coloration rouge normale par le refroidissement ou le frottement. Il est préférable de détacher la partie du tube où s'est formé l'anneau et d'exposer celui-ci à des vapeurs d'iode formées à la température ordinaire. Pour cela on coupe la partie fermée du tube un peu au-delà de l'anneau mercuriel, on place près de lui un petit fragment d'iode et on bouche le tube. L'iode se volatilisant à la température ordinaire, il se forme du biiodure de mercure qui est rouge dans ces conditions. On essaie alors son changement de couleur du rouge au jaune sous l'influence de la chaleur, son retour inverse à la coloration rouge par le refroidissement ou le frottement d'un corps dur, et sa solubilité dans l'iodure de potassium.

Si l'on a eu assez de liqueur pour effectuer plusieurs dépôts de mercure sur plusieurs tubes, on peut encore effectuer les réactions suivantes : On dissout le mercure dans de l'eau régale, on évapore à sec, on reprend par l'eau et l'on essaie la précipitation et la réduction par le chlorure stanneux : on peut ainsi déceler 1/40000 de mercure (Overbeck) et même 1/50000 (Schneider). On peut aussi verser une goutte de cette dissolution sur un papier imprégné d'une dissolution très étendue d'iodure de potassium : on aperçoit une tâche rouge caractéristique de biiodure. On peut encore tremper dans cette dissolution une feuille de papier imprégnée de nitrate d'argent ammoniacal : celle-ci noircit immédiatement, par suite de dépôt de mercure réduit (Merget).

Enfin, dans les cas douteux où l'œil ne discerne aucune trace d'amalgation de la lame d'or ou de cuivre, ni de changement de teinte dans la surface du métal amalgamé lorsqu'on en chauffe une partie, si cette amalgamation s'est néanmoins pro-

duite, il suffit d'appliquer la lame d'or ou de cuivre, ou de platine sur un papier imprégné de nitrate d'argent ammoniacal pour obtenir la coloration brun foncé, caractéristique de la présence du mercure. Lorsqu'on ne peut déceler l'anneau mercuriel sur les parois intérieures d'un tube, ni au moyen d'une loupe, ni au moyen de la formation de l'iodure de mercure, on applique sur l'anneau le papier à l'azotate d'argent ammoniacal qui noircit immédiatement (Merget) [1]. (*Voir*, pour l'action du mercure sur le nitrate d'argent ammoniacal et les circonstances pour lesquelles on réserve les chlorures de palladium et d'iridium, page 12.)

Pièce à conviction. — L'expert présentera au juge le mercure métallique comme pièce à conviction, comme *corps du délit*. Mais en général la quantité de mercure que l'on obtient ainsi est presque inappréciable; on la rend visible par un artifice très élégant signalé par Roussin [2] : « On prend un tube capillaire cou-
« vert d'émail blanc sur la moitié de sa surface et semblable à
« ceux dont on fait usage pour la construction des thermomètres,
« on y souffle à la lampe deux petits renflements distants l'un de
« l'autre de 10 centimètres; on façonne l'un d'eux en enton-
« noir et l'on y introduit le globule mercuriel; le mercure
« est introduit dans le tube capillaire en chauffant l'autre boule et
« et en la laissant refroidir; un petit globule occupe ainsi une
« longueur très appréciable, quelquefois de quelques centimètres.
« Il ne reste plus qu'à détacher l'entonnoir par un trait de cha-
« lumeau, et l'on a ainsi une colonne de mercure que l'on peut
« faire voyager en chauffant ou en refroidissant l'une des deux
« boules ».

Dans le cas où la quantité de mercure déposée sur la lame d'or serait insuffisante pour isoler le mercure par distilation et par suite réaliser cette manipulation, il se contentera de présenter une lame d'or amalgamée, mais, je le répète, non sans avoir constaté que la tache blanche était bien due à un dépôt de mercure.

(1) Merget. *Ann. Chim. et Phys.* (4e série), t. XXV. p. 121. — *C. R. de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 1356. — *Journ. Pharm. et Chim.* (4e série), t. XV, p. 50. — *Annales de la Société d'Agriculture de Lyon*, t. V. p. 1. — *Journal de Médecine Bordeaux*, 1881, p. 339.

(2) Tardieu et Roussin. *Traité de Médecine légale*, p. 585.

DOSAGE DU MERCURE EN TOXICOLOGIE

La détermination quantitative du mercure dant les expertises de chimie légale n'a qu'une valeur relative. En effet, l'on ne peut pas opérer sur le cadavre tout entier, et de plus la majeure partie s'est trouvée éliminée avec les matières vomies et les déjections. La faible quantité de métal à doser ne permet pas d'employer les procédés analytiques ordinairement usités en chimie minérale. Nous en citerons quelques-uns plus spécialement applicables aux expertises de cette nature.

La méthode la plus simple et la plus exacte est celle de *Riche*. Elle consiste à peser le mercure après l'avoir précipité par électrolyse à la surface d'un creuset de platine ou d'une lame de cuivre (Riche)[1]. Les liquides sur lesquels on opère renferment assez de substances salines pour être bons conducteurs de l'électricité (chlorure de potassium provenant de la destrution de la matière organique par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, sels de l'urine, du lait). On opère avec l'appareil décrit par l'auteur pour le dosage du cuivre. Sous l'inflûence d'un élément Leclanché, le nikel, les sels alcalins et alcalino terreux restent dans la liqueur. (Pour les détails de la méthode voir page 97).

La méthode de *Clarck*[2] et le procédé électrolytique de *Hannay*[3] ne sont que la reproduction du procédé de Riche. Nous citerons encore quelques procédés appliqués par leurs auteurs aux recherchee toxicologiques.

Hager[4] précipite le mercure à l'état de calomel en faisant bouillir un quart d'heure le liquide additionné d'acide chlorlydrique (2 à 3 %) de chlorure de sodium (3 à 5 %) et de glucose (5 à 10 %; le précipité est lavé, sèche et pesé, son poids multiplié par 0,85, donne celui du mercure. Si le précipité était grisâtre on le décomposerait par la potasse pour avoir le mercure à l'état métallique.

Levol[5] conseille, pour peser de petites quantités de mercure, de fondre, sous l'eau chaude au fond de laquelle le mercure est

(1) Riche. *Ann. Chim. et Phys.* (5e série), t. XIII, p. 508 et 523.
(2) Clarck. *Deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1409.
(3) Hannay. *Chemical News*, t. XXVII, p. 129.
(4) Hager. *Jahresbericht Parmacie und Toxicologie* 1881-1882, p. 543.
(5) Levol. *Journ. Pharm. et Chim.*, (3e série), t. XXXI, p. 271.

recueilli un petit morceau d'alliage fusible : l'augmentation de son poids après refroidissement est celui du mercure qu'il a absorbé.

Brasse(1) extrait le mercure par voie galvanique au moyen d'une toile de laiton bien décapée, lave cette toile à l'eau, à l'alcool, à l'éther, puis, après l'avoir séchée, l'introduit dans un creuset de porcelaine en la recouvrant d'une couche de minium. On place sur le creuset une lame d'or tarée qui forme couvercle et à laquelle on donne une forme concave; la concavité est refroidie par de l'eau qu'on renouvelle. On chauffe le creuset, le minium brûle la matière organique qui pourrait adhérer au laiton, et le mercure volatilisé se condense sur la lame d'or. Celle-ci est ensuite lavée, séchée à la température ordinaire et pesée. Il est à craindre que cette méthode expose à subir des pertes.

RECHERCHE DU MERCURE DANS QUELQUES CAS SPÉCIAUX

RECHERCHE DU MERCURE A L'ÉTAT DE VAPEUR DANS L'ATMOSPHÈRE DES ATELIERS

Cette partie de la question a été traitée à l'histoire chimique du mercure (voir pages 11 et suivantes).

RECHERCHE DU MERCURE DANS L'URINE

Nous avons donné plus haut les conditions limites de dilution réalisables pour la précipitation du mercure par l'hydrogène sulfuré. Cette réaction perd de beaucoup de sa sensibilité lorsqu'on veut découvrir diretement le mercure dans l'urine, à cause du grand nombre de matières organiques que ce liquide renferme. On ne peut guère alors constater sa présence lorsqu'il s'y trouve en quantité moindre que 1 ‰ (Schneider)(2).

Dans le but de déceler des traces plus faibles de ce métal, et aussi pour faciliter des recherches cliniques que la série d'opérations nécessaires au toxicologiste allongerait beaucoup, on a

(1) Brasse. *Comptes rendus des séances de la Société de Biologie* (14 mai 1887), (8e série), t. IV, p. 297.

(2) Schneider. *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 290.

imaginé un certain nombre de procédés; ceux-ci ne sont en réalité que des applications rendues expérimentalement plus pratiques, des méthodes rationnelles et générales exposées précédemment. Néanmoins nous les décrirons afin d'être aussi complet que possible.

Tout d'abord on doit rejeter le procédé qui consiste à évaporer l'urine à sec et à reprendre le résidu par les dissolvants; emploie-t-on l'eau ou l'alcool, on est gêné par les matières organiques qui s'y dissolvent en grand nombre; emploie-t-on l'éther, on a chance de ne dissoudre que du sublimé, et il est fort probable que dans la généralité des cas ce n'est pas sous cette forme simple qu'il soit éliminé.

Ces méthodes sont pour la plupart des applications de la voie galvanique. L'albumine, le glucose, l'urée, etc., ne gênent pas dans cette recherche; le pus seul paraît l'empêcher. Cela doit provenir de ce fait que le pus donnant lieu à une fermentation ammoniacale, une partie du mercure se trouve précipitée. Orfila[1] avait observé autrefois cette précipitation du mercure dans les urines anciennes, précipitation qui a lieu soit à l'état de chloramidure produit sous l'influence de l'ammoniaque engendrée par la putréfaction, soit à l'état de combinaison avec l'urée dans les urines très chargées de cette matière. Aussi Orfila recommande-t-il de ne jamais négliger d'analyser le dépôt dans les urines anciennes.

Mayençon et *Bergeret*[2] plongent simplement dans l'urine acidulée par l'acide sulfurique, un clou en fer ou en zinc suspendu par un fil de platine dont l'extrémité plonge aussi dans le liquide. Le mercure se porte sur le platine. Après une demi-heure de contact on lave le couple à l'alcool et à l'eau, on le sèche à l'air, et on le plonge dans une atmosphère de chlore. Au bout de quelques instants on le retire, on l'expose à l'air pour le débarrasser du chlore et l'on passe le fil de platine sur une feuille de papier légèrement imbibée d'une solution d'iodure de potassium au 100e. S'il y a du mercure, il se produit une raie rouge brique de biiodure de mercure. Suivant les auteurs, ce procédé permet de recon-

(1) Orfila. *Toxicologie*, t. II, p. 569.
(2) Mayençon et Bergeret. *Journ. Pharm. et Chim.* (4e série), t. XVIII, p. 148. — *Journal de l'Anatomie et de la Physiologie*, avril et juin 1873. — *Lyon Médical*, t. II, p. 82 et t. III, p. 164.

naître 1/150000 d'un sel de mercure soluble. On peut aussi employer deux électrodes en platine et une pile extérieure au liquide.

Dans cette expérience il faut se défier de la présence du plomb qui, dans les mêmes conditions, donne une tache jaune sur le papier. Aussi faudra-t-il, dans ce cas, détruire la matière organique par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, et employer la méthode de précipitation par l'hydrogène sulfuré afin de pouvoir séparer le sulfure de plomb du sulfure de mercure.

Ludwig (1) précipite le mercure en agitant l'urine acidulée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique et chauffée à 60°-80°, avec de la limaille de cuivre ou de zinc, lave cette limaille avec de l'eau, puis de l'alcool et de l'éther, la sèche et enfin la chauffe dans un courant d'air afin de volatiliser le mercure.

On dispose l'expérience de la façon suivante : le dépôt métallique est placé dans un tube peu fusible entre deux étranglements et maintenu par des tampons d'amiante. Par une extrémité du tube arrive le courant d'air; à l'extrémité opposée on place sur le passage des vapeurs : d'abord une spirale de toile de cuivre oxydée à la surface afin de brûler les matières organiques qui peuvent être emprisonnées dans la limaille et pourraient distiller avec le mercure, puis un peu de poussière de cuivre, de laiton ou de zinc; le tube est terminé par un renflement en forme de boule et une partie étranglée destinée à condenser la vapeur d'eau et le mercure. Ensuite on fait passer sur l'anneau mercuriel, après avoir séparé la partie du tube où il s'est formé, un courant d'air chargé de vapeurs d'iode, afin de produire le biiodure de mercure à la température ordinaire. Les pertes sont faibles, 1 à 6 %; le procédé permet de retrouver 1/10e de milligramme de mercure dans 500cc d'urine.

Fürbringer (2) recommande une méthode qui n'est qu'une modification de celle de Ludwig. Il se sert de minces copeaux de laiton (laine de laiton, *messingwolle*) qu'il plonge pendant quinze à vingt minutes dans l'urine acidulée par un acide minéral, et

(1) Ludwig. *Wiener medicin. Jahresbericht.* 1877, p. 143. — *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologie.* 1880, p. 237.
(2) Fürbringer. *Berlin. Klinik. Wochenschrift*, n° 23, p. 332 (10 juin 1878).

chauffée à 60° ou 80°. Il emploie environ 0,gr50 de copeaux pour 1000cc d'urine; ces copeaux ont une largeur de 1/20e de millimètre et une épaisseur beaucoup moindre (1 gramme de ces rubans représentent une longueur de 12 à 15 mètres); le reste du procédé opératoire est le même que dans la méthode de Ludwig.

Dans ces expériences on obtient quelquefois un sublimé d'oxyde de zinc qui trouble la netteté des résultats. Il faut aussi se défier de l'arsenic que peut renfermer le zinc du commerce; on obtiendrait de l'iodure d'arsenic dont la couleur jaune pourrait induire en erreur.

Mayer [1] a décrit deux procédés de recherche.

Le premier consiste en ceci : on évapore au moins un demilitre d'urine à siccité au bain-marie, on mélange le résidu avec de la chaux caustique et de la chaux éteinte, et on introduit ce mélange dans un tube à combustion, en plaçant en avant, sur le passage des produits volatils, de l'oxyde de cuivre préparé comme pour une analyse organique. On conduit l'opération comme une combustion ordinaire, et l'on recueille le mercure mélangé de vapeur d'eau dans un récipient adapté à la suite du tube. L'auteur prétend avoir pu déceler 1/50e de milligramme de mercure dans 500cc d'urine. Ce procédé est long et expose à des pertes d'abord pendant l'évaporation et ensuite pendant la combustion.

Le deuxième procédé est fondé sur la volatilité du mercure à 100°, et sur la facilité avec laquelle le nitrate d'argent ammoniacal condense les vapeurs mercurielles. On mélange un litre d'urine avec 50 grammes de chaux éteinte et 5 grammes de sulfite de soude; ce mélange est introduit dans un grand ballon à col très court, communiquant par un tube deux fois coudé avec un tube plus large, descendant verticalement, et rempli de verre pilé (ou mieux de coton de verre) que l'on a trempé dans une dissolution de nitrate d'argent à 1/5e et desséché; tout l'appareil, ballon et tube, est plongé dans un grand bain d'air à 130°-140°, et chauffé, suivant la quantité de mercure, de trois à six heures. Le mercure est réduit; la vapeur d'eau et l'ammoniaque prove-

(1) Mayer. *Zeit. für analytische Chemie*, t. XVII, p. 402. — *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologie*. 1877, p. 537.

nant des matières azotées de l'urine (ce qui dispense de l'emploi du nitrate d'argent ammoniacal) se dépouillent sur le coton de verre du mercure qu'elles entraînent, et se condensent dans un récipient. On n'a plus qu'à chauffer le coton de verre dans un courant d'air pour volatiliser le mercure que l'on caractérise par les moyens ordinaires. On peut ainsi reconnaître 1/20e de milligramme de mercure dans un litre d'urine. Ce procédé n'est applicable que dans le cas où l'on recherche spécialement le bichlorure de mercure ; il est exact même en présence d'un grand excès d'iodure de potassium ; toutefois on peut lui reprocher d'exiger l'emploi d'un appareil assez compliqué.

Overbeck précipite le mercure à l'état de sulfure, le dissout dans l'eau régale, réduit la dissolution par le protochlorure d'étain et distille le mercure ainsi obtenu. Ce procédé n'est que l'application d'une méthode connue, il retrouve ainsi 1/40000e de mercure.

Le procédé de Ludwig et de Fürbringer a été appliqué à un grand nombre de recherches cliniques sur l'absorption et l'élimination des sels mercuriels et leur présence dans les cadavres. Beaucoup d'auteurs ont fait paraître sous leur nom, sous le titre de : *Procédé de recherche*, des modifications sans autre importance que quelque détail pratique. Je citerai les principaux travaux effectués sur ce sujet.

Vulpius (1) emploie les copeaux de cuivre recouverts d'une couche galvanoplastique d'un alliage de laiton.

Schridd (2) chauffe le mercure en même temps que l'iode, de façon à volatiliser l'iodure de mercure tout formé.

Geissler (3), *Julius Nega* (4), *Schuster* (5), *Alt* (6), *Fomin* (7),

(1) Vulpius. *Archiv. der Pharm.* (3e série), t. XI, p. 344.

(2) Schridd. *Berlin. klinik Wochenschrift*, t. XXI, p. 359. — *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologie*. 1881-1882, p. 543 et 1883-1884, p. 667.

(3) Geissler. *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologie*. 1881-1882, p. 543.

(4) Julius Nega. *Berlin. klinik Wochenschrift*, t. XXI, p. 278 et 439. — *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologie*. 1883-1884, p. 667.

(5) Schuster. *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologie*. 1883-1884, p. 667.

(6) Alt. *Revue des Sciences médicales*, Hayem, t. XXX, p. 443.

(7) Fomin. *Arch. für Pharm.* (3e série), t. XXIII, p. 894. — *Zeitung pharm. für Russland*. 1885, p. 821.

Almen[1], *Lecco*[2], *Konrad*[3], *Wolff* et *Nega*[4] n'ont employé en somme que le procédé de Fürbringer plus ou moins modifié. On peut encore citer, parmi les auteurs qui ont étudié et appliqué ce procédé : *Güntz*[5], *Teubner*[6], *Pacchkis*[7], *Lehmann*[8].

RECHERCHE DU MERCURE DANS LE LAIT

Le procédé de destruction des matières organiques par le chlore, insuffisant dans la généralité des cas, rend cependant des services dans des circonstances particulières. Nous en avons déjà vu un exemple dans l'attaque du cinabre par le chlore en présence d'un alcali (Personne)[9].

En voici un second.

Pour rechercher le mercure dans le lait, on fait passer dans ce liquide, *à froid*, un courant de chlore prolongé jusqu'à ce que la matière caséeuse qui devient friable soit complètement séparée, et la liqueur bien éclaircie. On filtre, on détruit l'excès de chlore par l'acide sulfureux ou par un sulfite alcalin, et l'on sature d'hydrogène sulfuré le liquide qu'on abandonne ensuite à lui-même dans un flacon bouché. Le précipité de sulfure de mercure est lavé à plusieurs reprises par décantation et séché à 100°. On l'introduit ensuite dans un tube bouché peu fusible; on le recouvre de chaux vive pulvérisée ou mieux de baryte caustique qui absorbe plus complètement l'eau et l'on étire le tube en U fin. Le petit appareil est chauffé au rouge sombre en commençant par la chaux et en finissant par le précipité. On obtient alors par condensation un anneau mercuriel que l'on soumet aux réactions du mercure (Personne)[10].

(1) Almen. *Arch. für Pharm.* (3e série), t. XXIV, p. 1081.
(2) Lecco. *Zeit. für anal. Chem.* 1886, p. 608. — *Arch. für Pharm.* (3e série), t. XXIV, p. 630.
(3) Konrad. *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologie.* 1886, p. 153.
(4) Wolf et Nega. *Monat. für prakt. Dermat.* 1886, p. 6. — *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologie.* 1886, p. 206.
(5) Güntz. *Zeit. für analyt. Chem.*, t. XVII, p. 57.
(6) Teubner. *Zeit. für analyt. Chem.*, t. XIX, p. 198.
(7) Pacchkis. *Zeit. für analyt. Chem.*, t. XXII, p. 295.
(8) Lehmann. *Zeit. für analyt. Chem.*, t. XXIII, p. 109.
(9) Personne. *Journ. Pharm. et Chim.* (3e série), t. XLIII, p. 477; *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 274.
(10) Personne. *Journ. Pharm. et de Chim.* (3e série), t. XXV, p. 437. — *Répertoire de Chimie appliquée*, t. I, p. 316; — *C. R. Académie des Sciences*, t. XVI, p. 960.

RECHERCHE DU CYANURE ET DU SULFOCYANATE DE MERCURE

La rapidité de l'action toxique du cyanure de mercure fait rejeter, d'après Claude Bernard, la supposition que cet effet soit dû au mercure; il serait plutôt attribuable à l'acide cyanhydrique mis en liberté par les acides de l'estomac.

Cependant Virchow[1] a observé plusieurs cas dans lesquels les lésions anatomiques caractéristiques du mercure étaient bien apparentes. Nous parlerons donc de sa recherche en tant que composé mercuriel.

Quant au sulfocyanate de mercure il est vénéneux non seulement par les produits de sa décomposition, mais encore par lui-même; les produits de sa combustion sont aussi très vénéneux : nous traiterons plus loin de ce point particulier.

Si les essais préliminaires ont fait supposer la présence du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique d'une part, du mercure d'autre part, on devra opérer dans un appareil distillatoire comme pour la recherche du mercure à l'état d'iodure. On chauffera les matières avec de l'acide chlorhydrique seul, on distillera à siccité et on caractérisera dans le liquide distillé l'acide cyanhydrique par ses réactifs propres. On ajoutera ensuite de nouvel acide chlorhydrique et on procédera à la destruction de la matière organique par des additions successives de chlorate de potasse comme il a été prescrit plus haut. On recherchera le mercure dans ce liquide.

On peut encore épuiser les matières par l'eau et plonger pendant un certain temps dans la liqueur filtrée, acidulée par l'acide sulfurique et placée dans un petit appareil distillatoire des lames de fer pur : l'hydrogène qui se dégage transforme le cyanogène en acide cyanhydrique et le mercure se précipite à l'état métallique; on caractérise ensuite l'acide cyanhydrique dans la dissolution et dans les produits distillés.

La recherche du sulfocyanate de mercure se ferait certainement le mieux (Dragendorff) en épuisant les matières suspectes par de l'eau chaude, ou de l'eau froide très légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, exprimant et lavant le résidu, acidulant légèrement la liqueur filtrée par l'acide chorhydrique, et

(1) Virchow. — Société de Médecine berlinoise, 21 novembre 1888.

ajoutant à une portion de cette liqueur du sesquichlorure de fer ; on obtiendra ainsi la coloration rouge pourpre du sulfocyanate ferrique. On recherchera le mercure dans le reste de la dissolution en le précipitant par l'hydrogène sulfuré, ainsi que dans le résidu, car il est peu soluble dans l'eau.

Si l'on avait à rechercher simultanément la présence du mercure et de l'antimoine(1), du mercure et de l'arsenic(2), il faudrait recourir à deux expertises exécutées sur deux portions séparées de la matière. Dans le cas du mercure et de l'antimoine on pourra, pour les deux expertises, détruire la matière organique par le procédé à l'acide chlorhydrique et au chlorate de potasse (Millon)(3). Dans le cas du mercure et de l'arsenic il faudra avoir recours pour la destruction de la matière organique à deux procédés distincts effectués sur deux portions différentes de la matière.

Questions médico-légales se rapportant à l'empoisonnement par le mercure.

Les magistrats s'adressent aux experts pour résoudre un certain nombre de questions d'ordre technique. Nous ne traiterons que de celles qui sont dans les attributions du chimiste.

La substance vénéneuse extraite du cadavre ou des matières suspectes peut-elle provenir d'une source autre que l'empoisonnement?

Les précautions qu'il est nécessaire de prendre dans les exhumations sont du domaine de la toxicologie générale. Nous rappellerons seulement à l'expert celles que voici. Il doit demander un échantillon de l'alcool employé, si les pièces ont été conservées dans ce liquide. Le vermillon est quelquefois employé pour colorer la cire à cacheter, aussi faudra-t-il proscrire ce mode de fermeture des bocaux. Le mercure peut provenir des matières employées à l'embaumement : or celui-ci ne doit se faire qu'a-

(1) Le mercure antimonio-sulfuré est un mélange de sulfure d'antimoine natif et de sulfure de mercure. Ce n'est pas un produit défini.

(2) La liqueur de Donavan est un iodure double de mercure et d'arsenic.

(3) Millon. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XIX, p. 138.

près une autorisation administrative, et devant un officier de police à qui est remis un échantillon des substances et préparations employées. Comme le mercure n'est pas répandu dans la nature, il n'y a pas à craindre comme pour l'arsenic ou le cuivre que les terrains avoisinants en renferment.

Garrigou[1] avait annoncé avoir trouvé des quantités assez considérables de mercure dans les eaux minérales de Saint-Nectaire. Cette assertion a été réfutée avec preuves à l'appui, par Lefort[2] qui non seulement a répété les expériences de l'auteur, mais a effectué l'analyse complète de l'eau. L'absence de ce métal dans ces eaux a été confirmée par les analyses ultérieures de Terreil et de Boutet[3].

On a bien signalé dans plusieurs localités de France la présence de mercure natif et de mercure chloruré, mais les circonstances dans lesquelles ces corps ont été trouvés, la nature du dépôt, la situation des gisements, tout porte à croire que leur présence était purement accidentelle. Cependant, bien que le mercure ne puisse être rencontré naturellement dans les expertises, l'expert agira prudemment en prélevant un échantillon des terrains avoisinant la sépulture.

Enfin, il se pourrait qu'une main criminelle ait introduit du mercure dans le canal digestif après la mort ou l'ait mélangé à la matière des vomissements ou des selles. Dans le premier cas, on constatera la présence *locale* du poison et son absence dans les organes où il aurait dû être transporté par le torrent circulatoire, en laissant, bien entendu, au magistrat et au médecin le soin de recueillir les témoignages et de rehercher les lésions et les symptômes de l'empoisonnement. Dans le second cas, la constatation de la présence du mercure n'aura de valeur que si l'empoisonnement étant suivi de mort, l'on retrouve du mercure dans l'organisme ; en effet, l'absorption des préparations toxiques de mercure a lieu assez rapidement pour qu'on puisse considérer comme probable qu'au moment du vomissement une partie du

(1) *Bulletin des séances de l'Académie de médecine* du 8 mars et du 5 juin 1877.
(2) J. Lefort. *Journ. Pharm. et Chim.* (4e série), t. XXVIII, p. 57. — *Ibid.* (5e série), t. II, p. 108. (Extraits des rapports insérés au *Bulletin de l'Académie de médecine.*)
(3) Boutet. *Ann. de Chim. et Phys.* (6e série), t. VII, p. 536.

poison ait déjà été absorbée, ou tout au moins il ne pourra y avoir qu'une présomption.

On a invoqué pour légitimer la présence du mercure le séjour plus ou moins prolongé du mastic employé pour plomber une dent. Dans ce cas l'on retrouvera peu de mercure et beaucoup d'un autre métal, cadmium, étain, argent. D'un autre côté, il n'est guère admissible que ces alliages soient toxiques, car d'une part le mastic ne présente, vu son état d'agglomération, que peu de surface aux liquides attaquants, d'autre part, la solubilité du mercure devrait être entravée plutôt que facilitée par la présence des métaux étrangers (Dragendorff).

Sous quel état le mercure a-t-il été introduit dans l'économie?

Il ne faut pas songer à retrouver toujours dans le corps d'un individu empoisonné la substance mercurielle telle qu'elle a été administrée. Les sels de mercure subissent dans les voies digestives une série de transformations en chlorures doubles, albuminates, sulfures, etc., dont on ne peut pas fixer exactement la nature.

Les médecins et les physiologistes ont beaucoup discuté pour savoir quel était le composé mercuriel qui en prenant naissance dans l'organisme causait l'empoisonnement ; certains d'entre eux se basant sur l'identité des phénomènes physiologiques, identité constatée quel que soit le composé mercuriel ingéré, ont émis l'opinion que ce devrait toujours être le même. Les chimistes ne sont jamais arrivés à résoudre la question (voir page 26, la constitution du composé albumino-mercuriel).

Si l'on peut, par le lavage des organes, le grattage des parois stomacales, retrouver, comme nous l'avons indiqué à propos de l'essai préliminaire, la substance mercurielle en nature (prépations insolubles, telles que calomel, protoiodure de mercure, cinabre ou vermillon, etc.), la question ne sera encore qu'en partie résolue, car la mort peut être attribuée à une impureté ou à une décomposition de la substance. L'expert devra alors se borner à constater la présence du poison.

La préparation mercurielle ingérée était-elle de nature à donner la mort?

C'est là une des questions des plus délicates et des plus difficiles à résoudre.

« Lorsque toutes les combinaisons connues d'un même élément « minéral (n'existant pas à l'état normal dans l'organisme) sont « également vénéneuses, peu importe qu'on retrouve exacte- « ment celle qui a été spécialement administrée pour donner la « mort ; il suffit de caractériser nettement ou d'isoler l'élément « vénéneux lui-même sans se préoccuper de son genre de combi- « naison. Mais il n'en est pas toujours ainsi pour le mercure, « car la substance, non vénéneuse à proprement parler par elle- « même (calomel, protoiodure de mercure, etc.) peut le devenir « par suites des transformations qu'elle subit dans l'organisme « ou bien par la manière dont elle est employée ou administrée. » (Tardieu et Roussin.)

Mialhe [1] a démontré par une série d'expériences que toutes les préparations mercurielles employées dans la thérapeutique, en réagissant sur les chlorures alcalins, seules ou avec le concours de l'air, donnent naissance à une petite quantité de bichlorure de mercure qui se dissout à l'état de chlorure double : cette quantité, bien entendu, est loin d'être la même pour chacun des composés et dépend surtout de leur solubilité. Il attribue même l'efficacité des préparations insolubles à la petite quantité de bichlorure à laquelle elles donnent naissance. Cette réaction s'effectue au bout de peu de temps et même à la température du corps humain. L'acide chlorydrique donne lieu à une réaction analogue. Le mercure métallique lui-même, mis en digestion avec les dissolutions aérées des chlorures alcalins, se transforme pour une petite partie en sublimé corrosif. Cette attaque du mercure par l'acide chlorydrique en présence de l'air a été mise hors de doute par Berthelot [2].

Cette réaction a été particulièrement étudiée pour le calomel (Mialhe). Sous l'influence du chlorure de sodium (solution au 20e), de l'acide chlorhydrique dilué (à 0,25 0/0) ce corps donne des quantités notables de sublimé corrosif, avec mise en liberté d'une quantité correspondante de mercure (Rich) [3]. Les carbonates alcalins, les bases alcalines et alcalino-terreuses agissent de

(1) Mialhe. *Bulletin de l'Académie de médecine*, t. VIII, p. 37. — *Ann. Chim. et Physique* (3e série) t. V, p. 169.

(2) Berthelot. *Ann. Chim. et Phys.* (5e série), t. XXIII, p. 110.

(3) Rich. *Monatshefte für prakt. Dermatologie*, t. IV, p. 12. — *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologie*. 1885, p. 483.

même, surtout en présence de l'eau (Hoglau) [1]. C'est à ce fait qu'il faut attribuer l'influence exercée sur le calomel par les sucres bruts, renfermant de la magnésie ou de la chaux (Jolly) [2], influence que l'on avait attribuée à tort, soit à une impureté du médicament (Carlo Bernardi) [3], soit à l'action du sucre de canne (Polk) (Vulpius) [4], soit à celle de mélanges renfermant du sucre de canne ou du sucre de lait et du bicarbonate de soude ou bien de la magnésie anhydre ou carbonatée. Or, dans l'estomac, le calomel se trouve en contact avec le suc gastrique qui renferme environ 0,5 % de chlorures alcalins et 0,2 % d'acide chlorhydrique libre; ensuite, dans le duodénun, il rencontre les alcalis du suc pancréatique : ces deux réactions antagonistes concourent donc à son dédoublement.

D'après Jeannel [5], la transformation constatée par Miahle serait due non à la cause qu'il invoque mais uniquement aux alcalis de certains sucs intestinaux. Jeannel s'appuie sur des faits cliniques, tandis que Miahle s'appuie sur des expériences chimiques.

D'ailleurs les expériences de Miahle ont été confirmées par celles de Berthelot [6], basées sur une preuve irréfutable, c'est-à-dire sur des données thermiques.

Quant à l'influence des alcalis dans le dédoublement du calomel, elle a été démontrée par les expériences de Blarez [7], qui a fait voir aussi que l'eau seule à 40° provoquait le dédoublement : on a vu, à propos de l'histoire chimique du calomel, que l'eau bouillante ne devait pas être employée pour rechercher la présence du sublimé dans le calomel, précisément à cause de cette propriété.

Les poudres organiques inertes, pourvu qu'elles soient neutres, ne paraissent pas transformer le calomel en sublimé, autant du

(1) Hoglau. *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologie*, 1880, p. 127.
(2) Jolly. *Journ. Pharm. et Chimie* (4e série), t. XXVIII, p. 395. — *Union pharmaceutique*, t. XIX, p. 134.
(3) Carlo Bernardi. *Bulletin pharmaceutique de Pietro Viscardi à Milan*, octobre 1876.
(4) Vulpius. *Journ. Pharm. et Chim.*, (4e série) t. XVII, p. 135 et t. XXX, p. 473.
(5) Jeannel. *Journal de Médecine de Bordeaux* (4e série), t. I.
(6) Berthelot. *Ann. Chim. et Phys.* (5e série), t. XXII, p. 91.
(7) Blarez. *Thèse de la Faculté de Médecine de Bordeaux*. 1882.

moins qu'il résulte des expériences variées de Merres [1] et de Wöllner [2].

On a vu aussi des empoisonnements se produire par l'ingestion simultanée de calomel et d'eau de laurier cerise, de calomel et d'eau chlorée, par suite de la formation rapide de sublimé corrosif.

Il se forme dans la réaction de l'acide cyanhydrique renfermé dans l'eau de laurier cerise sur le calomel, suivant Miahle, du chlorure et du cyanure mercuriques accompagnés d'acide cyanhydrique et de mercure :

$$Hg^2 Cl + H Cy = Hg Cy + H Cl + Hg$$
$$Hg^2 Cl + Hg = Hg Cl + Hg$$

Suivant Bussy et Buignet, il se forme seulement du bichlorure de mercure, de l'acide cyanhydrique et du mercure :

$$Hg^2 Cl + H Cy = Hg Cl + H Cy + Hg$$

C'est cette dernière opinion qui est maintenant admise.

Le protoïodure de mercure, sel non vénéneux, soumis aux mêmes influences que le calomel, se dédouble d'une façon analogue (Mialhe, Schaer)[3], c'est-à-dire que les acides dilués, le sel marin, provoquent son dédoublement en mercure métallique et en biiodure qui se dissout par suite de la formation d'un sel double (Blarez); l'iodure de potassium le rend vénéneux parce qu'alors il se forme du biiodure soluble dans l'iodure de potassium en excès (Miahle, Rich)[4].

Le mercure administré à l'état métallique et liquide est réputé inoffensif ; cependant, employé dans des cas de volvulus, on l'a vu causer la mort. Quant à l'action nocive de ses vapeurs elle ne fait de doute pour personne. (Voir *Empoisonnement chronique.*)

Le sulfocyanate de mercure, bien que peu soluble dans l'eau, est cependant fort vénéneux. Il donne lieu aux accidents du mercurialisme aigu non seulement quand on respire les vapeurs

(1) Merres. *Arch. für Pharm.* (3e série), t. XVIII, p. 134.
(2) Wöllner. *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologe*, 1881, p. 389.
(3) Schaer. *Jahresbericht Pharmacie und Toxicologie*, 1879, p. 122.
(4) Rich. *Loco citato.*

qu'il émet en brûlant, mais aussi quand on l'absorbe à l'intérieur. Il est probable qu'il subit, par son contact avec les liquides de l'économie (et notamment en présence de l'acide chlorhydrique qui facilite beaucoup sa dissolution), un dédoublement analogue à celui du calomel, et que soumis à ces influences il se décompose, comme le fait l'acide sulfocyanique en présence des acides et des alcalis, en donnant de l'acide cyanhydrique et par suite du cyanure de mercure, sel très soluble et éminemment toxique. Cependant d'après quelques médecins il serait toxique par lui-même [1].

Le précipité blanc des Allemands, le chloramidure de mercure et les composés analogues renferment souvent comme impureté du bichlorure de mercure (de 1 à 3 %) et des sels solubles de mercure employés à sa préparation.

Enfin, il ne faut pas oublier que l'azotate mercurique est employé comme caustique, et que l'on fait usage aujourd'hui très souvent de dissolutions mercurielles étendues pour les pansements antiseptiques.

Puisque certains composés mercuriels insolubles et réputés inactifs au point de vue de l'empoisonnement peuvent se transformer en sels solubles et vénéneux par suite, soit d'une réaction biologique normale, soit d'une association thérapeutique vicieuse, soit d'une absorption inattendue par les plaies ou par la peau, il devient difficile de distinguer le remède d'avec le poison et le chimiste ne pourra répondre que difficilement à la question suivante :

Le mercure retrouvé a-t-il pu produire la mort?

Les essais physiques entrepris au début de l'analyse pourront lui permettre de trancher la question dans certains cas spéciaux, lorsque la préparation est insoluble ou peu soluble ; aussi ne faut-il jamais les négliger.

Il laissera le médecin s'enquérir de la position antérieure de

(1) On connaît deux exemples qui prouvent sa toxicité. Le premier date de 1865, époque à laquelle le prestidigitateur Clevermann mit en vogue le jouet connu sous le nom de *serpent de Pharaon;* il a été observé par Peter (*Journal de Chimie médicale*, t. 1, p. 623), une personne mourut pour avoir avalé un de ces jouets. Le second est de date toute récente (septembre 1888) : un jeune homme absorba au lieu de sous-nitrate de bismuth, 1 ou 2 grammes de sulfocyanate de mercure destiné à des expériences de pyrotechnie. Il mourut avec les symptômes de l'empoisonnement mercuriel aigu.

l'individu, examiner les lésions caractéristiques de l'empoisonnement professionnel, chercher s'il n'aurait pas été soumis, à une époque plus ou moins reculée, à une médication mercurielle (la durée de 30 jours pour l'élimination complète du mercure n'est pas suffisante) ; on consultera les témoins et le médecin qui auront vu de près la maladie, afin d'en connaître les symptômes et la marche, ainsi que le traitement suivi ; enfin l'autopsie permettra de determiner la nature des lésions.

Le mercure a-t-il été ingéré en quantité suffisante pour donner la mort?

La quantité de poison mercuriel nécessaire ou suffisante pour donner la mort varie suivant la nature des composés, et les effets ne sont point en raison directe de la dose ingérée, ce qui s'explique : soit, si le composé est insoluble, par l'inégale proportion qui existe souvent entre la quantité de poison ingérée et celle qui est réellement absorbée laquelle concourt seule à l'empoisonnement ; soit, si le composé est soluble, parce que la plus grande partie est rejetée par les vomissements et les selles et que, presque toujours, ces déjections ont disparu.

A quel moment a eu lieu l'ingestion?

Dans l'empoisonnement mercuriel aigu, l'époque d'apparition des premiers symptômes suit de très près l'ingestion du poison ; lorsque l'empoisonnement a eu lieu par absorbtion cutanée, celle-ci étant plus ou moins rapide suivant les circonstances où elle se produit, on se guidera sur l'apparition des accidents locaux (Tardieu et Roussin).

L'empoisonnement peut-il avoir eu lieu et le mercure peut-il avoir disparu sans qu'on en retrouve les traces?

Dans le cas particulier du mercure, les composés insolubles, s'ils agissent, agissent assez lentement pour que la partie dissoute ait le temps d'être absorbée et fixée dans les tissus ; quant aux composés solubles, leur absorption est assez rapide pour qu'on en retrouve dans les divers organes où il aura été porté par la circulation (sang, salive, urine). Le bichlorure de mercure passe dans les urines au bout d'une demi-heure s'il a été administré par voie hypodermique ; on le retrouve dans les urines au bout de deux heures et dans la salive au bout de quatre heures,

s'il a été ingéré par voie stomacale (Byasson),[1] (Mayançon et Bergeret)[2],

Dans ces deux cas, la permanence de la matière minérale permettra toujours de la retrouver plus ou moins transformée. En supposant même que la totalité de la substance vénéneuse puisse être rejetée par les déjections, et que celles-ci, qui auraient permis d'en retrouver les traces, aient complètement disparu, il serait bien difficile d'admettre qu'une quantité, si faible qu'elle soit, n'ait pu être absorbée (Tardieu et Roussin). Cependant Buchner[3] rapporte un cas d'empoisonnement par le sublimé corrosif où il n'a pu retrouver le toxique dans aucune partie de l'intestin. Si les derniers vomissements ne renfermaient plus de mercure et si l'individu était encore vivant, c'est dans les urines qu'il faudrait rechercher le poison.

Physiologie du mercure.

EFFETS PHYSIOLOGIQUES DU MERCURE — EMPOISONNEMENT MERCURIEL

On a posé comme une loi physiologique générale que les métaux sont d'autant plus toxiques que leur poids atomique est plus élevé, ou leur chaleur spécifique plus faible, puisque ces deux quantités sont liées par la loi de Dulong et Petit (Rabuteau)[4]. Ch. Richet[5] a fait justice de cette conception de l'esprit et a démontré qu'il n'y avait aucune relation absolue entre la toxicité et le poids atomique, ni même avec la fonction chimique des différents corps, et que, même en prenant des métaux appartenant à la même classe, on observe des progressions tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, suivant que l'on s'adresse à telle ou telle catégorie de sels. La loi posée par Rabuteau n'a rien d'absolu, il est vrai, en tant que la loi mathématique; toutefois, on ne peut

(1) Byasson. *Journal de l'Anatomie et de la Physiologie*, septembre-octobre 1872.
(2) Mayençon et Bergeret. *Loco citato*.
(3) Buchner. *Neues Repertor. für Pharm.*, t. XVII, p. 272.
(4) Rabuteau. *Éléments de Toxycologie et de médecine légale*, 2e édition, p. 13.
(5) Ch. Richet. *C. R. Académie des sciences*, t. XCIII, p. 649 et t. CII, p. 57. — *Journ. Pharm. et Chim.* (5e série), t. V, p. 63 et t. XIII, p. 208.

s'empêcher de remarquer que tous les métaux à équivalent élevé : bismuth, or, antimoine, argent, plomb, mercure, platine, etc., sont toxiques lorsqu'on les administre sous forme soluble.

L'action que les préparations mercurielles exercent sur l'économie dépend beaucoup de la nature du composé employé. Les corps très solubles (sublimé corrosif, iodures doubles alcalins, azotate mercurique) ou ceux qui se dissolvent facilement dans le suc gastrique (oxyde de mercure) ont une action immédiate. Les autres (mercure plus ou moins divisé, calomel, iodure mercureux), ont une action beaucoup plus lente. L'action de l'azotate acide de mercure se complique de celle de l'excès d'acide qui l'accompagne toujours ; celle de l'arséniate, du cyanure, du sulfocyanate se complique de l'action propre de l'arsenic, de l'acide cyanhydrique, etc., au point de masquer partiellement les effets de la préparation mercurielle.

EMPOISONNEMENT AIGU

Dans l'empoisonnement causé par les composés mercuriels, il y a lieu de distinguer pour la description des symptômes et de la marche de l'empoisonnement, ainsi que pour l'indication des contre-poisons à administrer et des mesures hygiéniques à prendre, deux cas absolument distincts, savoir : l'empoisonnement aigu et l'empoisonnement lent ou chronique.

L'étude la plus complète sur ce point médico-légal est due à Tardieu, aussi le suivrons-nous presque pas à pas dans ce sujet.

Il faut d'abord distinguer deux cas : 1° Empoisonnement par ingestion à l'intérieur ; 2° Empoisonnement par application externe.

1° On peut considérer l'empoisonnement par le sublimé corrosif comme le type de l'empoisonnement par les préparations mercurielles solubles ; c'est d'ailleurs lui qui figure en première ligne dans la statistique des empoisonnements aigus occasionnés par le mercure. Il peut se manifester sous deux formes, l'une *suraiguë*, l'autre *subaiguë*.

Dans la forme *suraiguë*, l'empoisonnement éclate avec une grande violence et débute comme l'empoisonnement par les

substances irritantes et corrosives. En voici les principaux symptômes : saveur métallique insupportable dans toute la bouche et sensation de brûlure dans l'arrière-gorge et le creux épigastrique ; tuméfaction de la bouche et du pharynx ; nausées ; vomissements abondants composés de mucosités sanguinolentes et de matières bilieuses ; évacuations alvines nombreuses et composées presque uniquement de bile ; congestion et décoloration alternatives de la face ; refroidissement de la peau qui se couvre de sueur ; prostration générale accompagnée de tension de l'abdomen et d'un sentiment de brûlure atrocement douloureux généralisé à tout le systmèe intérieur, depuis l'arrière-bouche jusqu'à l'estomac.

A ces premiers symptômes succèdent les suivants. Les selles deviennent plus fréquentes et souvent sanguinolentes ; la sécrétion urinaire diminue et quelquefois cesse complètement ; le pouls s'affaiblit ; la respitation devient lente et anxieuse, la peau froide et pour ainsi dire visqueuse ; l'haleine prend une odeur fétide particulière ; la salivation devient très abondante ; les dents se déchaussent ; la cavité buccale et les premières voies aériennes gonflent au point d'empêcher la déglutition et la respiration, et de nécessiter parfois la trachéotomie.

Parfois, mais rarement, il se manifeste une certaine tendance à la réaction ; mais cette amélioration n'est que de courte durée et le plus ordinairement l'abattement et l'anxiété redoublent ; les extrémités se refroidissent, le pouls s'affaiblit, la respiration se ralentit, les syncopes se manifestent et deviennent de plus en plus fréquentes ; à ce moment la paraplégie et l'aphasie qui contrastent avec l'intégrité persistante de l'intelligence annoncent l'approche de la mort. Celle-ci arrive généralement de vingt-quatre à trente-six heures après l'ingestion du poison.

La forme *subaiguë* se manifeste moins rapidement et avec des symptômes identiques, mais qui sont moins violents, et quelquefois se modifient au bout d'un certain temps. La gorge est le siège d'une sensation de douleur et de picotements qui provoquent des expectorations sanguinolentes ; l'inflammation intestinale provoque des coliques atroces et des selles nombreuses ; la sécrétion urinaire est ralentie, quelquefois supprimée ; les urines sont albumineuses, souvent hématuriques, quelquefois glycosuriques ; la

bouche, l'arrière-bouche et leurs annexes sont tuméfiées ; le pharynx est tapissé de fausses membranes; la respiration et la déglutition s'effectuent avec peine; l'haleine devient horriblement fétide, la salivation abondante ; enfin la mort survient lentement, sans douleur, au bout de cinq ou six jours, après quelques rémissions apparentes, au milieu d'un état cachectique caractérisé par des palpitations, des hoquets, l'exagération de la sensibilité.

On connaît néanmoins un certain nombre de cas où la guérison a pu être obtenue par l'emploi des secours médicaux appliqués en temps opportun.

2° L'empoisonnement *externe*, pour ainsi dire, c'est-à-dire celui qui provient de l'absorption par les plaies ou les muqueuses d'un composé mercuriel soluble ou, s'il est insoluble, capable d'être absorbé, se manifeste par des effets locaux immédiats. Quant aux phénomènes généraux de l'empoisonnement suraigu ou subaigu, ils sont les mêmes que dans le cas d'ingestion à l'intérieur et débutent au bout d'un temps variable : vingt à vingt-quatre heures, suivant certains auteurs, quatre à huit heures au plus, d'après Tardieu. Dans le cas de terminaison fatale il est souvent arrivé que la mort survenait plus lentement (Tardieu).

Contre-poisons. — Il serait inutile d'énumérer complètement tous les *contre-poisons* qui ont été préconisés contre l'empoisonnement mercuriel nous ne citerons que ceux dont l'efficacité a été reconnue par la pratique[1].

Les contre-poisons doivent être des corps susceptibles soit de réduire le mercure, soit de le faire entrer dans une combinaison minérale ou organique insoluble, peu attaquable par les sucs gastriques, et dépourvue par elle-même d'action caustique ou vénéneuse; le nouveau produit ainsi formé devra être évacué par les selles ou les vomissements provoqués. Les principales substances que l'on peus recommander sont : la limaille de fer porphyrisée, elle ne doit pas être recouverte d'oxyde ou de matière

(1) On est allé jusqu'à essayer de faire sortir au moyen d'un bain électrique le mercure absorbé.

Le malade est couché dans une baignoire de zinc remplie d'eau, il tient à la main l'électrode positive d'une pile pendant que la baignoire communique avec le pôle négatif (Poey) (Axenfeld). *(Gazette des Hôpitaux,* 1870, n° 25,)

On a même proposé de faire absorber au malade du protochlorure d'étain.

grasse à sa surface (Edwards et Dumas), la poudre d'or (Buckler), d'argent (Horsley), le sulfure de fer hydraté (Bouchardat), l'hydrogène sulfuré ou les sulfures alcalins en dissolutions étendues, car les dissolutions concentrées provoqueraient des inflammations de la muqueuse intestinale : les eaux minérales sulfureuses naturelles ou artificielles conviennent parfaitement (Tardieu et Roussin). Les véritables antidotes du bichlorure de mercure et en général des sels mercuriels solubles sont les matières albuminoïdes, blanc d'œuf, jaune d'œuf, gluten,qui contractent avec eux des composés insolubles (voir plus haut). Le composé albumineux insoluble se forme immédiatement, de plus l'albumine est inoffensive et se trouve partout sous la main.

C'est l'albumine de l'œuf de poule que l'on emploie généralement. On casse cinq ou six œufs, on recueille le blanc et le jaune dans un bol et on les bat avec un demi-litre d'eau environ. Lorsque le tiers du liquide est ingéré, on provoque les vomissements pour expulser la combinaison albumino-mercurielle; on recommence ainsi de suite deux ou trois fois.

Citons encore une pratique excellente, vulgarisée aujourd'hui dans la thérapeutique et qui peut être appliquée avec succès, c'est le lavage de l'estomac.

Enfin on achèvera d'expulser la totalité du sel mercuriel en provoquant son élimination par les purgatifs, les diurétiques, les sudorifiques et l'iodure de potassium comme dans le cas de l'empoisonnement chronique.

Si l'on n'avait pas d'albumine ou d'œufs sous la main, on emploierait de la farine délayée dans l'eau froide (elle agit par son gluten), ou bien on administrerait une grande quantité d'eau tiède pour diluer le poison et en provoquer l'évacuation par les vomissements. Il est important de ne pas administrer un excès d'albumine et de ne pas laisser séjourner le composé albumino-mercuriel dans l'estomac, car il est légèrement soluble dans un excès d'albumine et dans les chlorures alcalins. Cette précaution, recommandée par Lassaigne(1), a été beaucoup exagérée d'après Orfila(2). Il est toutefois un fait à noter, c'est que si l'on a administré

(1) Lassaigne. *Ann. Chim. et Phys.* (2e série), t. LXIV, p. 90.
(2) Orfila. *Traité des poisons. — Traité de toxicologie.*

le sublimé corrosif en présence d'un grand excès de chlorure alcalin, ou le biiodure de mercure en présence d'un grand excès d'iodure de potassium, les sels doubles ainsi formés ne sont plus précipités par l'albumine. C'est là le principe de la préparation des liqueurs mercurielles (peptonates et albuminates de mercure) destinées à être administrées par voie hypodermique.

Dans le cas d'empoisonnement par application externe, il faudra en outre laver avec soin toutes les surfaces qui auront été mises en contact avec le poison.

L'observation des lésions que révèle l'autopsie est du domaine du médecin légiste. Les lésions de la cavité buccale sont presque spécifiques de l'empoisonnement par le mercure : la muqueuse est gonflée, ramollie, revêtue d'un enduit pultacé épais; la langue est tuméfiée ; l'inflammation s'étend souvent jusqu'à l'œsophage. Les autres lésions sont moins importantes au point de vue du diagnostic, car elles se confondent avec les autres lésions dues aux poisons hyposthénisants autres que le mercure.

Nous n'insisterons d'ailleurs pas sur la valeur de ces signes, qui doit être entièrement laissée à l'appréciation du médecin légiste.

EMPOISONNEMENT CHRONIQUE

Il se manifeste chez les individus qui ont fait abus des préparations mercurielles. Il est identique avec l'empoisonnement *professionnel* des ouvriers employés aux industries dans lesquelles on fait usage du mercure et de ses préparations. Cet état maladif est caractérisé par les symptômes suivants : Pâleur et bouffissure de la face, hypertrophie du foie, dégénérescence scrofuleuse, salivation exagérée, stomatite parfois ulcéreuse, ébranlement et chute des dents, tremblements convulsifs, carie et nécrose douloureuse des os ; cachexie généralisée, affections eczémateuses, œdèmes des membres inférieurs, convulsions épileptiformes suivies de paralysies partielles, affaiblissement de l'intelligence, hallucinations et excitations maniaques. Lorsque la constitution est aussi profondément altérée, on doit craindre une terminaison funeste (1).

(1) On a rencontré dans les poumons d'individus soumis à l'influence de vapeurs mercurielles des gouttelettes de mercure qui formaient le noyau de tubercules miliaires (Barensprung, *J. für pr. Chimie*, t. L, p. 21.

Cependant, quoique très rebelle et très lente dans sa marche rétrograde, cette forme de l'empoisonnement mercuriel guérit quelquefois (Tardieu).

Les principales industries soumises à ce genre d'insalubrité sont : les usines où l'on extrait le mercure de ses minerais, celles dans lesquelles on vaporise du mercure pour l'extraction des métaux précieux ou pour la dorure et l'argenture au feu ; les ateliers de sécrétage des peaux, d'étamage des glaces, les fabriques d'instruments de physique. On l'a observé dans les laboratoires où l'on fait usage de mercure, dans des locaux éclairés par des bougies colorées au vermillon, dans des tirs où l'on fait usage de capsules de fulminate de mercure et dont l'atmosphère n'est pas renouvelée.

L'étude de l'action nocive des vapeurs de mercure sur les animaux remonte fort loin (Spallanzani).

Merget a démontré, contrairement aux expériences de Faraday [1], que les vapeurs mercurielles (voir page 11), suivaient à toutes les températures les lois des autres vapeurs, et que dans les usines où l'on distille ce métal, dans les pièces où l'on étame les glaces, partout où l'on volatilise du mercure, l'atmosphère renfermait du haut en bas des vapeurs mercurielles. On pourrait citer un nombre considérable d'exemples d'intoxication, produites non pas seulement sous la forme chronique, mais même sous la forme aiguë, à la suite de l'absorption des vapeurs mercurielles par les voies respiratoires. Tous les écrivains qui ont parlé du mercure ont rapporté l'histoire du *Triomphe* [2], ce vaisseau chargé de mercure, dont l'équipage entier subit l'empoisonnement par les vapeurs mercurielles répandues dans l'atmosphère du navire par suite du renversement du chargement.

L. Faucher [3] vient d'attirer l'attention sur l'action délétère des vapeurs provenant de l'explosion des capsules à base de fulminate de mercure. Cette substance se décompose en donnant de l'oxyde de carbone, de l'azote et des vapeurs de mercure : 100 grammes de fulminate de mercure (environ 2000 cartouches

(1) Faraday. *Ann. Chim. et Phys.* (2e série), t. XVII, p. 77.

(2) Orfila. *Traité des Poisons*, t. I, p. 347.

(3) L. Faucher. *Rapport au Conseil d'hygiène du département de la Seine* (11 juin 1886).

Bosquette ou 5000 cartouches Flobert) mettent en liberté 70^{gr},4 de vapeurs de mercure et 23^{lit},5 d'un mélange gazeux renfermant $^1/_3$ d'azote et $^2/_3$ d'oxyde de carbone. Il a rapporté deux cas d'intoxication mercurielle causée par le séjour prolongé des propriétaires de deux tirs dans l'atmosphère non renouvelée de leurs établissements. L'usage de ces cartouches n'est, bien entendu, nullement nuisible lorsque le tir a lieu en plein air.

Cette action délétère des vapeurs de mercure s'exerce même sur les plantes (Lauwerenburg) (1), (Th. de Saussure) (2).

Boussingault (3) a démontré qu'elle leur enlevait rapidement la faculté de décomposer le gaz acide carbonique lorsqu'elles sont exposées à la lumière.

La dispersion dans l'atmosphère de poussières imprégnées de divers sels mercuriques donne lieu, dans les autres industries, à des accidents analogues.

Précautions hygiéniques. — Traitement. — Les précautions à prendre sont principalement des précautions hygiéniques : faire des ablutions fréquentes, se laver avec soin la bouche et les mains avant de manger, changer de vêtements le soir après le travail, porter des gants imperméables dans certaines manipulations. On doit ventiler les ateliers avec soin (4), ramoner les cheminées de tirage seulement après y avoir lancé de la vapeur d'eau, laver et non balayer le sol, qui doit être imperméable, opérer le sécrétage des peaux (5) et l'incinération des rognures sous une hotte à tirage.

(1) Lauwerenburg à Van Mons. *Ann. Chim. et Phys.* (1re série), t. XXII, p. 122.

(2) Th. de Saussure. *Recherches sur la végétation.*

(3) Boussingault. *Ann. Chim. et Phys.* (4e série), t. XIII, p. 282, 352, 358. — *Journ. Pharm. et Chim.* (4e série), t. I, p. 174.

(4) Cette question de la ventilation des ateliers ne saurait trop attirer l'attention des hygiénistes. A Gautier a observé récemment deux circonstances où des cas d'intoxication aiguë ont été causés par la négligence et par l'oubli de cette précaution. Des ouvriers inexpérimentés voulurent fabriquer dans une pièce non close un amalgame de zinc et volatilisèrent 200 grammes de mercure dans l'atmosphère de cette pièce; l'un d'eux, qui trouva la mort, rendait jusqu'à 1^{gr},78 de mercure par litre d'urine. (*Rapport au Conseil d'hygiène du departement de la Seine, du 16 décembre* 1885.)

Dans un atelier de dorure au mercure, où il avait été appelé pour constater le défaut de ventilation, A. Gautier rencontra sur des solives voisines des toitures une telle quantité de poussières mercurielles, qu'il suffisait de frotter contre leur surface une pièce de cuivre décapée pour constater, par le blanchiment de cette pièce, la présence du mercure. (*Rapport au Conseil d'hygiène du département de la Seine, du 29 avril 1887.*)

(5) Voir *Letulle. — Revue d'Hygiène et de Police sanitaire.* Janvier 1889.

On a proposé pour neutraliser l'influence des vapeurs mercurielles différents procédés. Boussingault recommande de répandre de la fleur de soufre dans les ateliers et former ainsi du sulfure de mercure qui n'est pas vénéneux : la tension de la vapeur de soufre est bien moindre, il est vrai, que celle de la vapeur de mercure, mais elle est compensée par le moindre volume nécessaire pour saturer le mercure (1 volume environ de vapeur de soufre pour 6 volumes de vapeur de mercure). Les expériences de Boussingault ont été décisives pour les plantes; mais d'après Merget, il n'en serait pas de même pour les animaux, les substances organiques fournies par la respiration et la transpiration animales réagissent sur le soufre en donnant des produits nauséabonds qui incommodent les animaux.

Merget préfère au soufre les fumigations chlorées que l'on obtient en répandant du chlorure de chaux sur le sol; il se forme du calomel; mais il reste à savoir si ce corps, inoffensif quand il est introduit dans les voies digestives, ne pourrait devenir vénéneux quand on l'absorberait par les poumons sous forme de poussière impalpable. Toutes ces expériences ont été effectuées dans des cloches et sur des animaux de petite taille; elles auraient besoin d'être répétées sur une plus grande échelle et sur des animaux de grande taille.

Meyer[1] conseille de répandre de l'ammoniaque sur le sol des ateliers. Il ne donne aucune explication sur l'heureuse influence qu'auraient les vapeurs d'ammoniaque sur la santé des ouvriers, sinon qu'elles rendent l'atmosphère moins fade, moins désagréable à respirer.

Melsens[2] a employé l'iodure de potassium pour combattre l'empoisonnement chronique par le mercure. Ce traitement est basé sur ce fait que le mercure paraît se localiser dans certains organes sous forme de composé organique insoluble, et sur la propriété que possède l'iodure de potassium de rendre ce composé soluble et d'en provoquer l'expulsion à l'état d'iodure double,

(1) Meyer. *C. R. Académie des Sciences*, 10 mars 1873. — *Journ. Pharm. et Chim.* (4e série), t. XVIII, p. 21.

(2) Melsens. *Ann. Chim. et Phys.* (3e série), t. XXVI, p. 215 et (4e série), t. VI, p. 251. — *Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 67. — *Journ. Pharm. et Chim.* (3e série), t. XVI, p. 136. — *C. R. Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 186.

lequel s'élimine facilement et rapidement par les urines. On peut en donner une démonstration expérimentale : ce précipité, formé à froid par l'albumine dans une solution de sublimé, se dissout à froid dans l'iodure de potassium, ainsi qu'une démonstration clinique : à la suite de l'administration de l'iodure de potassium chez des animaux soumis à l'influence de l'empoisonnement aigu, on observe une aggravation des symptômes morbides. Cette médication, étant employée avec précaution dans les premiers jours du traitement, a donné à l'auteur les meilleurs résultats, elle doit être continuée jusqu'à ce que l'analyse ne décèle plus de mercure dans les urines (Melsens).

L'élimination du mercure est une question d'ordre médical : nous avons fait remarquer plus haut (voir : choix des organes soumis à l'analyse) qu'il se localisait principalement dans le foie et presque pas dans les muscles; cette espèce de sélection est peut-être due à l'influence de l'acide lactique, qui dissout probablement les combinaisons protéiques du mercure et favorise son élimination. Nous n'entrerons pas plus avant dans cet ordre de considérations, qui est du domaine de la physiologie et de la médecine.

En résumé, le mercure donné sous forme de *composé soluble* et *à doses élevées,* donne lieu à des désordres intestinaux très graves, et à des troubles nerveux intenses. Administré sous forme *soluble* et *à doses modérées,* il cause aussi le mercurialisme aigü; les symptômes siègent encore du côté de l'appareil intestinal, mais les accidents nerveux n'occupent que le second rang. Enfin, *absorbé à doses faibles,* mais *répétées,* il donne lieu au mercurialisme chronique; les accidents nerveux sont prépondérants : dépression profonde ou excitabilité exagérée, tremblements, céphalalgies, hallucinations. En un mot, c'est un poison *cérébral.*

Abréviation. — *Jahresbericht. Pharmacie und Toxicologie :* *Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakognosie, Pharmacie und Toxicologie.* — *H. Beckurts.*

PARIS. - IMPRIMERIE A. LANIER ET SES FILS
14 RUE SÉGUIER, 14

